

SÉRIE A, N° 653

N° D'ORDRE :

1396

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE BARRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SELS DOUBLES FORMÉS PAR
LES SULFATES PEU SOLUBLES AVEC LES SULFATES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 décembre 1910 devant la Commission d'examen

Président : M. E. BOUTY.

Examineurs { MM. H. LE CHATELIER.
G. URBAIN.

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, RUE VICTOR-COUSIN, 11

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, n° 653

N° D'ORDRE :

1396

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE BARRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SELS DOUBLES FORMÉS PAR
LES SULFATES PEU SOLUBLES AVEC LES SULFATES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 décembre 1910 devant la Commission d'examen.

Président : M. E. BOUTY.

Examineurs { MM. H. LE CHATELIER.
G. URBAIN.



PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, RUE VICTOR-COUSIN, 11

—
1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire.... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Profess. honoraires. { L. TROOST.
Ch. WOLF.
J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY.....	Physique.
		BOUSSINESQ	Phys.mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ.....	Astronomie mathém. et mécan. céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		VELAIN.....	Géographie physique.
		GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN.....	Histologie.
		HALLER.....	Chimie organique.
		JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET.....	Physique
		WALLERANT.....	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
		HAUG.....	Géologie.
		HOUSSAY.....	Zoologie.
		H. LE CHATELIER.	Chimie.
		G. BERTRAND.. ..	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
		CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
		C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
		G. URBAIN.....	Chimie.
		BOREL.....	Théorie des fonctions.
		MARCHIS	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.		
G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.		
N.....	Application de l'analyse à la géométrie.		
N.....	Calcul différentiel et calcul intégral.		

<i>Professeurs-adjoints.</i>	{	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
		LEDUC.....	Physique.
		MATRUCHOT.....	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		HEROUARD.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND..	Géologie.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		COTTON	Physique.

Secrétaire D. TOMBECK

A MON MAÎTRE

MONSIEUR H. LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

*Hommage de vive admiration
et de profonde reconnaissance.*

INTRODUCTION

Il serait beaucoup trop long et d'ailleurs inutile de faire l'historique complet de la question des sels doubles. Je dirai seulement que Bakhuis Roozeboom (1) a montré le premier, tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental, que ces composés, laissés de côté jusque-là comme formant un cas complexe et ne suivant aucune règle, obéissaient rigoureusement à la loi des phases de Gibbs. Il donna par cela même l'explication des résultats que venaient d'obtenir Van't Hoff, Van Deventer, Reicher et Spring (2).

Les recherches postérieures de Meyerhoffer (3), Vriens (4) et Trevor (5) confirmèrent pleinement les vues

1. *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. V, p. 409, 1886 ; t. VI, p. 262 et 342, 1887.

2. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 170, 220, 227, 1887.

3. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. V, p. 96, 1890 ; t. VII, p. 194, 1891.

4. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. III, p. 336, 1889 ; t. V, p. 97, 1890.

5. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. VII, p. 468, 1891.

de Roozeboom et les développèrent sur quelques points particuliers.

De nombreuses recherches furent faites depuis, parmi lesquelles je citerai seulement celles de Van't Hoff, de Schreinemakers (1), de Heide (2), de Koppel (3), etc.

On peut donc dire que, par ces travaux, la conduite générale des sels doubles en présence de leur solution a été tirée au clair. Pourtant il me semble d'un certain intérêt d'en étudier de nouveaux exemples. L'étude des rapports entre les phénomènes de la formation des sels doubles, ceux de leur décomposition, et ceux de leur transformation, laisse prévoir une si grande variété, que les cas typiques ne peuvent s'en dégager que par des recherches étendues. En fait j'ai obtenu des résultats intéressants avec le sulfate d'argent et le sulfate de thorium.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des sciences de l'Université de Paris, sous la haute direction de M. le Professeur H. Le Chatelier, membre de l'Institut, qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches. Les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je suis heureux d'adresser ici à ce maître éminent mes plus vifs remerciements et le prie de vouloir bien agréer l'expression de ma profonde et très respectueuse reconnaissance.

J'ai divisé l'exposé de mes recherches en deux parties :

La première concerne les sulfates de calcium, stron-

1. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IX, p. 57, 1892 ; t. X, p. 466, 1892 ; t. XI, p. 53 et 140, 1893 ; t. XII, p. 73, 1893.

2. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XII, p. 446, 1893.

3. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LIII, p. 384, 1905.

tium, baryum et plomb. Pour ces sulfates dont les combinaisons étaient connues et nettement décomposables par l'eau, j'ai étudié le champ d'existence des sels doubles. Cette étude était faite dans le but d'appliquer à ces composés la formule de mécanique chimique établie par M. H. Le Chatelier pour la solubilité des sels dans l'eau en fonction de la température.

La seconde partie comprend le sulfate mercurieux et les sulfates d'argent, de thorium, de cérium et de lanthane. J'ai eu pour but ici simplement de rechercher les sels doubles susceptibles d'être formés par ces sulfates avec les sulfates alcalins ; pour cela j'ai étudié la solubilité de ces sulfates dans des solutions de sulfate alcalin de concentration croissante à différentes températures. On sait que la formation d'une combinaison se manifeste par un changement dans la loi de variation des différentes propriétés du corps. En particulier la solubilité doit être profondément modifiée et la courbe qui la représente doit montrer un changement de direction, un point anguleux. Cette étude, qui n'avait pas été faite pour les sulfates dont je me suis occupé, m'a donné des résultats très intéressants pour le sulfate d'argent et le sulfate de thorium.

Ce sont d'ailleurs les particularités présentées par la solubilité du sulfate de thorium dans les solutions de sulfate alcalin, qui m'ont amené à examiner la façon dont se comportent dans les mêmes conditions les sulfates de cérium et de lanthane.

Appareils. — Les appareils dont je me suis servi dans tout le cours de ces recherches sont extrêmement simples. Pour toutes les températures comprises entre 35° et 95°, le thermostat était constitué par un récipient cylindrique

contenant de l'eau, chauffé au moyen d'un groupe de bec Bunsen. Un régulateur Lequeux maintenait la température constante. Ceci est d'autant plus facilement obtenu que la capacité du récipient est plus considérable ; je me suis servi de récipients contenant quinze à vingt litres. Les pertes par évaporation étaient compensées par l'eau venant d'un grand ballon renversé et dont le col arrivait à la surface du bain. J'ai tenté au début d'agiter le liquide au moyen d'un courant d'air ; cela ne m'a pas donné de bons résultats à cause des variations considérables de température et de pression de l'air comprimé. Le bain n'était donc pas agité ; néanmoins j'ai pu constater qu'entre sa partie supérieure et sa partie inférieure, il n'y avait pas une différence d'un demi degré. La température était maintenue constante à moins d'un demi degré près. Des flacons ordinaires convenablement bouchés étaient suspendus dans le bain et fréquemment agités à la main.

Pour la température de 100° , j'ai utilisé un bain-marie cylindrique à niveau constant de quatre litres de capacité environ.

Pour l'ébullition, le mélange était placé dans un ballon de 180-250 cc. chauffé au bain de sable et surmonté d'un réfrigérant ascendant. Un réfrigérant comprenant un certain nombre de tubes de verre permettait de mettre plusieurs ballons en expérience. Des perles de verre empêchaient l'ébullition d'être tumultueuse et en même temps assuraient l'agitation.

Pour la température ordinaire, les flacons bien bouchés étaient placés dans un tourniquet mû par un moteur. L'appareil se trouvait disposé dans un sous-sol où la

température se maintient très sensiblement constante pendant plusieurs jours.

Enfin pour les températures voisines de 30°, j'ai employé un régulateur spécial à toluène, dont je parlerai plus loin.

PREMIÈRE PARTIE

SULFATE DE CALCIUM

A. — Sulfate de calcium. Sulfate de potassium.

Parmi les sulfates doubles que le calcium peut donner avec le potassium, deux seulement qui se forment directement par contact du sulfate de chaux avec une solution de sulfate de potassium, nous occuperont ici : le sulfate monocalcique ou syngénite $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le sulfate pentacalcique $5 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

1° *Syngénite.*

Ce sel, obtenu pour la première fois par action du sulfate de potassium en solution sur le gypse pulvérisé par H. Rose (1), a été beaucoup étudié sans que cependant, à ma connaissance tout au moins, on ait fait une étude

1. H. ROSE, *Annalen der Physik und Chemie*. Poggendorff, t. XCIII, p. 600, 1854.

systématique de son champ d'existence aux différentes températures.

Schott (1), Fassbender (2), Struve (3) ont seulement indiqué différentes réactions dans lesquelles ce sel double prend naissance.

Ditte (4) constate que la quantité de sulfate de potasse qu'un litre d'eau doit contenir pour ne pas décomposer la syngénite est d'« environ 25 gr. par litre à 15° ». De plus il ajoute que la quantité de sulfate de chaux, qui subsiste dans la liqueur limpide, « soit libre, soit à l'état de sel double dissous » est fort petite.

Van't Hoff, dans ses recherches très étendues sur « les rapports de formation des dépôts de sels océaniques, en particulier du gisement de sel de Strassfurt » détermine des points limites du champ d'existence de la syngénite.

1° à 25° 3,26 K_2SO_4 0,25 $CaSO_4$ pour 1000 H_2O (5)
 2° à 31°8 3,7 K_2SO_4 pour 1000 H_2O (6)

Cameron et Breazeale (7) étudient la solubilité du

1. SCHOTT, *Polytechnischer Journal von Dingler*, t. CXCVI, p. 337, 1870.

2. FASSBENDER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 1358, 1876.

3. STRUVE, *Kritische zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik* (2), t. V, p. 324, 1865.

4. DITTE, Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau, *Comptes-rendus*, t. LXXIV, p. 1254, 1874.

5. VAN'T HOFF et WILSON, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Strassfurter Salzlagers. Sitzungsberichte der kœniglichen preussischen Akademie der Vissenschaften zu Berlin*, 1900, p. 1142.

6. VAN'T HOFF, VERMAN et BASDALE, *Sitzungsberichte*, 1905, p. 305.

7. CAMERON et BREAZEALE, *Journal of Physical Chemistry*, t. VIII, p. 335, 1904.

gypse dans des solutions de sulfate de potassium à la température de 25° C. Ils trouvent qu'à cette température la syngénite exige pour se former une concentration en sulfate de potassium supérieure à 32 grammes par litre et donnent les valeurs suivantes pour le point où la solution est en équilibre avec à la fois du gypse et de la syngénite comme phases solides.

	K ² SO ⁴ Grammes par litre de solution.	CaSO ⁴ Grammes par litre de solution.
Par détermination directe .	32,47	1,582
Par extrapolation	32,00	1,585

Si la concordance est bonne pour le sulfate de potassium, il n'en est pas de même pour le sulfate de chaux (à 25° Van't Hoff 0,182 ; Cameron 0,154). En outre le nombre des points limites était insuffisant pour une détermination certaine du champ d'existence de la syngénite.

D'autre part, Ditte (1) mentionne l'existence d'un composé de formule K²SO⁴. 2 CaSO⁴. 3 H²O obtenu en mélangeant du gypse en poudre fine avec une dissolution concentrée et froide de sulfate de potassium. Ce sel n'a pas été retrouvé par Van't Hoff (2). Une étude systématique pouvait seule confirmer ou infirmer sûrement l'existence de ce composé.

J'ai donc repris ces déterminations et je les ai étendues à toute l'échelle des températures de 0° à 100°, aussi bien pour K²SO⁴ que pour CaSO⁴.

1. DITTE, Action du sulfate de chaux sur les sulfates alcalins, *Comptes-rendus*, t. LXXXIV, p. 86, 1877.

2. VAN'T HOFF, *Sitzungsberichte preuss. Akad.*, 1904, p. 935.

Dans les recherches effectuées, l'évaporation d'une quantité pesée de liqueur limpide donnait $K^2SO^4 + CaSO^4$. Dans une autre prise d'essai, le sulfate de chaux était dosé volumétriquement au moyen du permanganate de potassium. A cet effet, la chaux était d'abord précipitée à l'ébullition par un grand excès d'oxalate d'ammoniaque en présence d'ammoniaque. Après un repos de 15 à 20 heures le précipité était soigneusement recueilli sur un filtre sans pli et lavé à l'eau chaude jusqu'à complète disparition de toute trace d'oxalate d'ammoniaque. On arrêtait le lavage lorsque le chlorure de baryum ne donnait plus de louche.

Le précipité ainsi lavé était placé avec le filtre dans une fiole d'Erlenmeyer et dissous dans 150 cc. environ d'eau fortement acidulée d'acide sulfurique. Au moyen d'une baguette de verre on déchirait le filtre et on agitait pour dissoudre complètement l'oxalate. Pour pouvoir opérer à froid, afin que le papier filtre n'intervienne pas, on ajoutait 2 à 3 cc. d'une solution concentrée de sulfate de manganèse. On faisait alors couler la liqueur titrée de permanganate jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration rose persistante. Dans ces conditions le permanganate de potassium était décoloré par l'acide oxalique sans avoir besoin d'élever la température. Je me suis rendu compte d'ailleurs que le papier filtre n'avait aucune importance dans le dosage. A cet effet j'en ai placé une rondelle dans une fiole ; après qu'elle eut été imbibée d'eau, j'ai ajouté une quantité d'acide sulfurique étendu sensiblement égale à celle que j'employais pour dissoudre l'oxalate de chaux ; j'ajoutais de même 2 à 3 cc. de la solution de sulfate de manganèse et je recherchais quelle était la quantité de permanganate

nécessaire pour que la coloration rose subsiste. Trois à cinq gouttes ont suffi dans les différentes expériences. Or les solutions permanganiques employées étaient de concentration telle que 1 cc. de ces solutions correspondait à 0 gr. 0015 environ de CaSO_4 . 1 cc. contenant 16 gouttes, l'erreur commise était donc d'environ

$$\frac{0,0015}{3} = 0,0005,$$

erreur évidemment négligeable, la méthode opératoire elle-même ne permettant pas d'espérer une exactitude supérieure à 0,001.

Ayant alors d'une part $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ et d'autre part CaSO_4 , une simple soustraction donnait K_2SO_4 .

Pour déterminer complètement le champ d'existence de la syngénite, j'ai déterminé CaSO_4 et K_2SO_4 , 1° lorsque le sulfate de potasse forme une des phases solides et 2° lorsque le sulfate de chaux est en excès.

La formation de la syngénite est facilement reconnaissable ; ce sel est constitué en effet par de belles paillettes blanches, nacrées. Ces cristaux forment une sorte de réseau qui enveloppe le liquide dans ses mailles, si bien que le contenu du flacon se prend en masse, si la solution n'est pas en grand excès par rapport au sulfate de chaux introduit, et l'agitation devient impossible.

Dans toutes les expériences effectuées, sauf à 90° et 100°, les flacons ont été maintenus à température constante pendant deux jours et deux nuits ; une agitation fréquente, effectuée toutes les vingt minutes environ, permettait à l'équilibre de s'établir. Je me suis assuré à plusieurs reprises que l'équilibre était atteint. A 30° par exemple j'ai obtenu après 3 heures :

Excès de sulfate de chaux		Excès de sulfate de potassium	
CaSO ⁴	K ² SO ⁴	CaSO ⁴	K ² SO ⁴
0,164	3,40	0,027	11,43

Après un jour et une nuit :

0,165	3,41	0,028	11,44
-------	------	-------	-------

Après deux jours et deux nuits :

0,165	3,41	0,028	11,44
-------	------	-------	-------

A 90° l'équilibre s'établit encore plus rapidement.

Après deux heures de contact, on trouve sensiblement les mêmes résultats qu'après un jour et une nuit :

Excès de CaSO ⁴		Excès de K ² SO ⁴	
CaSO ⁴	K ² SO ⁴	CaSO ⁴	K ² SO ⁴

Après deux heures . . . 0,195 5,28 0,036 18,70

Après un jour et une nuit. 0,194 5,27 0,036 18,71

L'analyse des solutions aux différentes températures m'a donné les résultats suivants pour le champ d'existence de la syngénite, rapportés à 100 grammes de solution :

Température	Excès de CaSO ⁴		Excès de K ² SO ⁴	
	CaSO ⁴	K ² SO ⁴	CaSO ⁴	K ² SO ⁴
0°	0,129	2,00	0,022	6,99
	0,128	2,00	0,022	6,97
11°	0,145	2,50	0,025	8,73
	0,146	2,54	0,025	8,74
18°	0,153	2,79	0,027	9,84
	0,152	2,79	0,026	9,82
30°	0,165	3,41	0,028	11,44
	0,165	3,40	0,027	11,43
40°	0,172	3,79	0,029	12,88
	0,172	3,78	0,029	12,82

Température	Excès de CaSO_4		Excès de K_2SO_4	
	CaSO_4	K_2SO_4	CaSO_4	K_2SO_4
51°	0,175	4,21	0,030	14,18
	0,175	4,25	0,030	14,19
75°	0,190	4,90	0,033	16,99
	0,189	4,90	0,032	16,90
80°	0,192	5,00	0,034	17,55
	0,192	5,02	0,033	17,55
90°	0,196	5,27	0,036	18,71
	0,195	5,28	0,036	18,70
99°	0,198	5,39	0,037	19,70
	0,197	5,39	0,036	19,70

Ces résultats montrent que le sulfate de chaux est moins soluble dans l'eau chargée de sulfate de potassium que dans l'eau pure.

En présence d'un excès de sulfate de potassium, la syngénite, qui se forme à la température ordinaire, a subsisté à 100° pendant plus de 10 heures ; elle n'a même subi aucune transformation en tube scellé à 120° pendant un jour.

Si l'on se place en présence d'un excès de sulfate de chaux, il n'en est plus de même. Au bout de quelques heures à 100°, le sel double primitif, pâteux et naëré, a complètement disparu. Le liquide est maintenant bien séparé de la partie insoluble qui forme au fond du flacon une mince couche ayant l'aspect du gypse. Un examen plus attentif montre que l'on se trouve en présence d'un nouveau sel double.

Analyse. — Quoique le sel double que je viens d'étudier soit très connu sous le nom de syngénite et que

l'analyse en ait été faite à plusieurs reprises, j'ai tenu à m'assurer de sa composition, afin d'être certain d'être en présence de la syngénite et non du sel décrit par Ditte (1) et qui, d'après cet auteur, présente la composition indiquée par la formule $K^2SO^4. 2 CaSO^4. 3 H^2O$.

Pour obtenir ce sel dans un état de pureté aussi grand que possible, j'ai employé des quantités de sulfate de potassium et de sulfate de chaux calculées d'après les résultats trouvés pour son champ d'existence, mais en maintenant le sulfate de potassium en léger excès. Au bout de quelques minutes d'agitation, le sel double, formé de belles paillettes nacrées, prenait naissance et le contenu du flacon devenait pâteux. Je laissais néanmoins en contact quelques heures en agitant à plusieurs reprises. L'examen au microscope ne révélait alors aucunement la présence de sulfate de chaux libre.

Pour séparer le sel de son eau-mère, je n'ai employé ni la méthode de Rose (lavage rapide à l'eau), ni la méthode indiquée par d'Ans (2) et qui consiste à décanter d'abord, laver ensuite avec de l'alcool à 50°, puis avec de l'alcool et de l'éther. Quelle que soit en effet la rapidité du lavage, le sel double est toujours partiellement décomposé par l'eau ou par l'alcool aqueux. Quant à l'alcool absolu et à l'éther, je n'en vois pas l'utilité, étant donné la complète insolubilité des sulfates alcalins dans ces dissolvants.

J'ai simplement séparé rapidement par aspiration à la trompe le sel double de son eau-mère ; j'ai comprimé fortement à la presse le sel entre des doubles de papier

1. *Comptes-Rendus*, t. LXXXIV, p. 86, 1887.

2. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIX, p. 3326-1906.

filtre que je renouvelais à plusieurs reprises et finalement je laissais sécher plusieurs jours sous la presse même à la température du laboratoire (20° environ). Les analyses faites montrent que le sel était presque complètement desséché et que le sulfate de potassium restant non combiné était en proportion très faible.

L'analyse a été faite en dissolvant un poids déterminé de sel double dans une quantité d'eau suffisante, et précipitant la chaux à l'état d'oxalate que l'on dosait par le permanganate ou que l'on calcinaient et pesait à l'état de chaux. Sur une autre portion on déterminait la teneur en acide sulfurique par le chlorure de baryum. Enfin l'eau était obtenue par la perte de poids au rouge sombre.

	Trouvé	Calculé pour K^2SO^4 , $CaSO^4$, H^2O
Perte de poids au rouge	5,8	5,48
CaO	17,0	17,07
SO ³	48,9	48,78

Le sel double étudié était donc bien la syngénite :



2° Sulfate pentacalcique.

Nous avons dit précédemment que lorsqu'on soumet à 100° de la syngénite en présence de sulfate de chaux en excès et de la solution en équilibre, on voit au bout de plusieurs heures les paillettes nacrées de syngénite disparaître et il ne reste plus au fond du flacon qu'une poudre cristalline encore décomposable par l'eau. En partant simplement de la syngénite et de la solution en équilibre, sans excès de gypse, j'ai pu obtenir au bout d'une dizaine d'heures à l'ébullition un produit que j'ai

séparé rapidement de la solution et qui, à l'analyse, m'a donné les valeurs suivantes :

	Trouvé	Calculé pour $K^2SO^4. 5 CaSO^4. H^2O$
Perte de poids au rouge sombre	2,3 0/0	2,06 0/0
CaO	32,0	32,41
SO ³	54,8	55,04

Le sel qui a pris naissance est donc le sulfate de potassium pentacalcique $K^2SO^4. 5 CaSO^4. H^2O$ trouvé pour la première fois par Van't Hoff et dont les conditions de formation ont été étudiées par ce savant (1).

Ce sel prend naissance d'après l'équation :



Van't Hoff a déterminé au moyen du dilatomètre la température de formation de ce nouveau sel double, ainsi que la composition de la solution en équilibre avec ce sel et avec un excès de sulfate de chaux à 60° et à 83°. Il fixe à 31°8 le point de transformation de la syngénite. En réalité cette transformation est extrêmement lente ; j'ai pu en effet conserver 25 jours à 60° de la syngénite en présence d'un excès de gypse et de la solution en équilibre sans qu'il y eut la moindre transformation. Van't Hoff reconnaît d'ailleurs qu'il faut un jour ou deux à 100° pour obtenir le sel pentacalcique.

Pour vérifier ces résultats, j'ai déterminé deux points-limite sel pentacalcique-sulfate de chaux : l'analyse de la solution en équilibre à 80° et à 100° m'a donné les nombres suivants :

1. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1904, p. 935 ; 1905, p. 305.

à 80°	K_2SO_4 dans 100 p. de solution	$CaSO_4$ dans 100 p. de solution
	1,65	0,163
à 100°	1,00	0,162

Ces valeurs concordent bien avec celles données par Van't Hoff :

à 83° pour 1.000 H_2O	1,3 K_2SO_4	soit 1,241 p. 100 de solution
à 60° pour 1.000 H_2O	2,4 K_2SO_4	soit 2,267 p. 100 de solution

Nous obtiendrons donc pour les sulfates doubles de potassium et de calcium le diagramme ci-dessous (fig. 1)

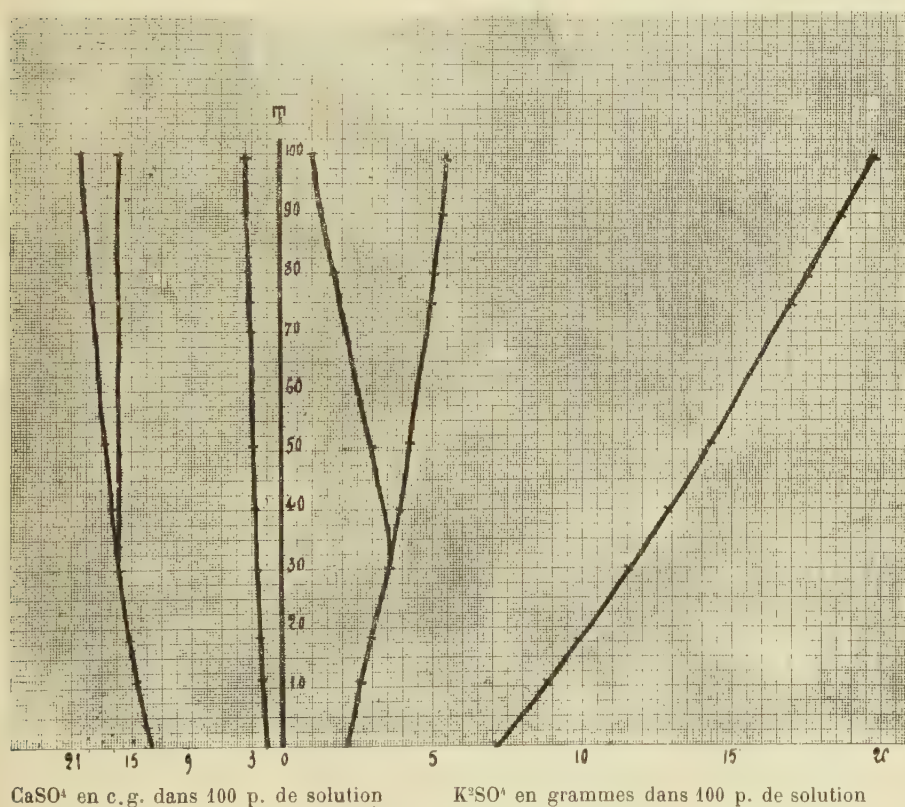


Fig. 1.

en portant K^2SO^4 et $CaSO^4$ en abscisse et la température en ordonnée. Nous voyons qu'à la température ordinaire, tant que la teneur en sulfate de potassium est inférieure à 2,8 0/0 environ, le gypse constitue seul la phase solide, sans qu'il y ait formation de sel double. Si la teneur en sulfate de potassium est supérieure à cette valeur, la syngénite $K^2SO^4 \cdot CaSO^4 \cdot H^2O$ prend naissance ; la température de formation de ce sel, située au dessous du point cryohydratique, n'est pas réalisable expérimentalement. Si la température augmente, la syngénite n'est plus stable. Le sulfate double pentacalcique $K^2SO^4 \cdot 5 CaSO^4 \cdot H^2O$ apparaît à 31°8 et est seul stable aux températures élevées.

Nous trouverons au sujet des sulfates doubles de calcium et d'ammonium une entière concordance avec les sels doubles que nous venons d'étudier. J'avais pensé que, comme avec le sulfate d'ammonium, il me serait possible d'obtenir le sel dicalcique sans molécule d'eau, qui répondrait à la formule $K^2SO^4 \cdot 2 CaSO^4$. Les essais effectués dans ce but ont été négatifs.

B. $\frac{1}{2}$ Sulfate de calcium. Sulfate de sodium.

Le sulfate de chaux est susceptible de former avec le sulfate de soude en solution deux sels doubles :

1° La glaubérite $CaSO^4 \cdot Na^2SO^4$.

2° La sodium-syngénite $(1) CaSO^4 \cdot 2 Na^2SO^4 \cdot 2 H^2O$.

La sodium-syngénite a été obtenue pour la première

1. Je conserve la dénomination de sodium-syngénite donnée à ce sel, quoique sa composition ne soit pas identique à celle des syngénites potassique et ammoniacale.

fois par Fritzsche (1) en évaporant la solution du résidu de la préparation de l'acide chlorhydrique d'après la méthode proposée par Gregory (2). Il l'obtint ensuite d'une façon plus simple et en solution neutre en chauffant du gypse finement divisé avec une solution concentrée de sulfate de sodium. Il observa également que suivant la température et la durée de chauffage, on pouvait obtenir, non plus la syngénite, mais la glauberite, que l'on rencontre dans la nature et qui n'avait pas été reproduite artificiellement avant lui.

En 1877, Droeze (3) détermina la solubilité du gypse dans une solution saturée de sulfate de soude à 10°5; il ne constata la formation d'aucun sel double, de même que Ditte (4) qui opérait lui aussi à la température ordinaire.

Cameron et Seidell (5) à 22° C., puis Cameron et Breazeale (6) à 25° C. étudièrent la solubilité du gypse dans des solutions de sulfate de soude de concentration croissante. La courbe obtenue par ces derniers auteurs (fig. 2) ne déceit pas la formation d'un sel double à la température à laquelle ils ont opéré.

Enfin Van't Hoff qui avait déjà étudié les conditions de formation à 25° de la glauberite en présence de solutions saturées de chlorure de sodium (7), détermina au moyen

1. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 291, 1857.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLI, p. 375.

3. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 330, 1877.

4. *Comptes Rendus*, t. LXXXIV, p. 86, 1877.

5. *Journal of physical chemistry*, t. V, p. 643, 1901.

6. *Journal of physical chemistry*, t. VIII, p. 335, 1904.

7. *Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften*, 1899, p. 810.

du dilatomètre la température de formation de la glauabérite (29°), et celle de la sodium-syngénite ($30^{\circ}2$) (1). Il regardait la sodium-syngénite comme un sel labile, qui, à une température quelconque devait pouvoir se transformer en glauabérite. En fait si cette transformation,

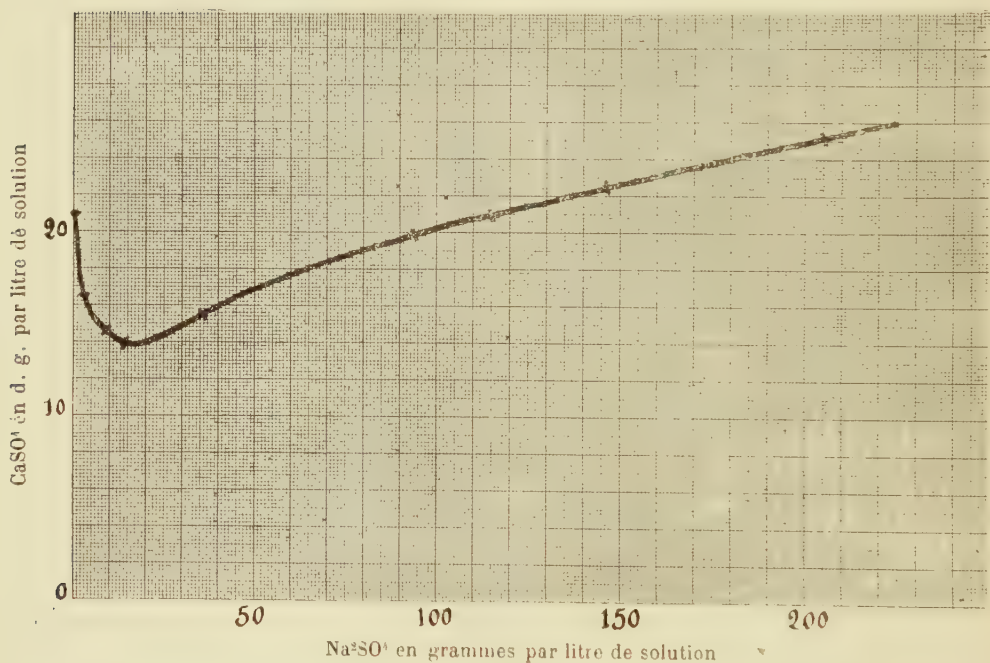


Fig. 2.

rapide à 75° , se produit déjà à 50° , elle est extrêmement lente aux environs de 30° , à tel point que j'ai pu conserver à cette température plusieurs semaines de la syngénite en équilibre avec une solution de sulfate de soude, sans y observer la formation de cristaux de glauabérite.

1. *Sitzungsberichte der königlichen preussischen Akademie der Wissenschaften*, 1905, p. 478.

Cameron, Bell et Robinson (1) qui étudièrent la formation de la sodium-syngénite en présence de chlorure de sodium à 23° considéraient ce sel comme stable à cette température et lui attribuèrent la formule $2\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. Cette composition était déterminée au moyen de deux diagrammes triangulaires sur lesquels on portait les résultats de l'analyse de la solution et du précipité non complètement débarrassé de la solution.

Tout récemment, d'Ans et Schreiner (2) contestèrent les conclusions de Cameron, Bell et Robinson en s'appuyant sur les déterminations de Van't Hoff et établirent la composition de la sodium-syngénite qu'ils fixent à $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. J'ai fait plusieurs analyses de ce sel d'après la méthode indiquée pour la syngénite potassique, en ayant soin de chauffer l'entonnoir en porcelaine servant à la filtration à la trompe. Les résultats obtenus concordent assez bien avec la formule de d'Ans et Schreiner.

J'ai cherché à établir les limites du champ d'existence de ces deux sels, en me plaçant dans les deux conditions extrêmes : 1° excès de sulfate de soude ; 2° excès de sulfate de chaux.

J'ai trouvé pour la glaubérite les valeurs suivantes :

a. — Excès de Na_2SO_4 (Phases solides :

Na_2SO_4 , glaubérite).

Température	CaSO_4	Na_2SO_4
—	—	—
29°5	0,147	
	0,148	

1. *Journal of physical Chemistry*, t. XI, p. 396, 1907.

2. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. LXII, p. 129, 1909.

Température	CaSO_4	Na_2SO_4
31°	0,084	
32°5	0,060	33,62
	0,059	33,49
40°	0,057	
	0,058	
50°	0,054	31,90
	0,053	31,80
70°	0,046	
	0,047	
75°		30,52
		30,40
85°	0,041	
	0,042	
99°	0,035	30,05
	0,036	30,00

On voit d'après ces déterminations que la solubilité du sulfate de sodium n'est sensiblement pas modifiée par la présence du sulfate de chaux.

b. — Excès de CaSO_4 (Phases solides .

CaSO_4 glauberite).

Température	CaSO_4	Na_2SO_4
33°	0,214	23,92
	0,215	23,80
40°	0,219	22,76
	0,218	22,87

Température	CaSO ⁴	Na ² SO ⁴
50°	—	21,12
		21,10
70°	0,213	17,63
	0,212	17,55
75°		16,85
		16,75
83°		15,94
		15,74
100°	0,183	13,48
	0,182	13,57

Ces résultats représentés figure 3 par les lignes noires montrent que la glaubérite se forme aux environs de 29° et concordent donc parfaitement avec les déterminations de Van't Hoff. Au-dessous de cette température, le sulfate de soude et le sulfate de chaux forment les deux phases solides du système sans se combiner. Néanmoins plus la température s'abaisse, plus la solubilité du sulfate de chaux semble diminuée par la présence d'un excès de sulfate de soude. J'ai en effet obtenu les résultats suivants :

Température	CaSO ⁴	Na ² SO ⁴
— 0°3	0,134	4,57
	0,133	4,60
5°	0,1339	
8°	0,162	
	0,164	

Température	CaSO ⁴	Na ² SO ⁴
12°	0,178 0,179	
14°	0,186 0,185	11,20 11,10
18°	0,195	
20°	0,199 0,199	
25°	0,207	21,35

J'ai déterminé de même les limites du champ d'existence de la sodium-syngénite. Ce sel, qui disparaît en quelques minutes à une température supérieure à 75° si le sulfate de soude n'est pas en excès, est beaucoup plus stable lorsque Na²SO⁴ forme l'une des phases solides. J'ai pu dans ce dernier cas déterminer jusqu'à 100° les limites de son champ d'existence.

a. — Excès de Na²SO⁴ (phases solides :

Na²SO⁴ sodium-syngénite).

Température	CaSO ⁴
30°5	0,188 0,188
32°5	0,069 0,070
40°	0,070
50°	0,070 0,070

Température	CaSO ⁴
70°	0,069 0,070
78°	0,070
99°	0,071 0,073

b. — Excès de CaSO⁴ (phases solides :

CaSO⁴, sodium-syngénite).

Température	Na ² SO ⁴
33°	27,33 27,41
34°	27,23 27,38
40°	26,50 26,59
50°	25,30 25,40
60°5	23,90 23,97
78°	22,11 22,22

Ces déterminations, qui placent la température de formation de la sodium-syngénite aux environs de 30°, concordent bien avec la température de 30°2 obtenue par Van't Hoff au dilatomètre. Ces résultats, représentés

fig. 3 par les lignes pointillées, montrent que les limites du champ d'existence de la sodium-syngénite ne ren-

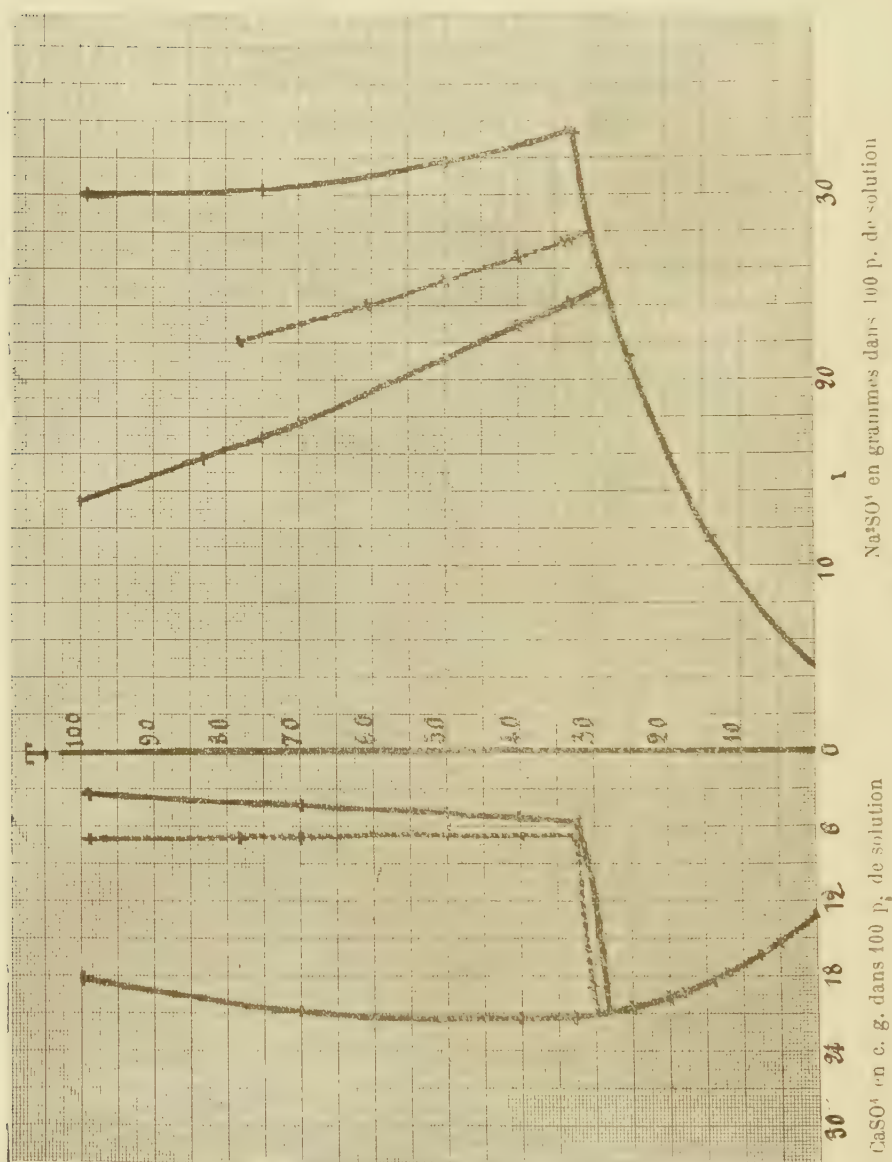


Fig. 3

contrent pas celles du champ d'existence de la glaubérite. Ces deux champs se superposent, mais il n'y a

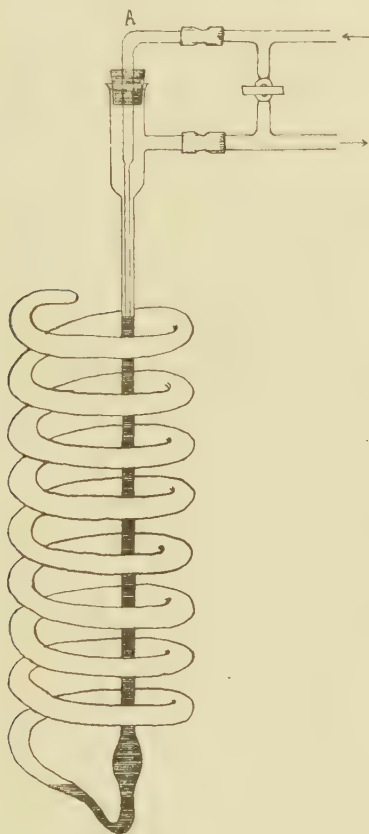


Fig. 4

point passage de l'un à l'autre. Comme l'a dit Van't Hoff, la sodium-syngénite est bien durant toute son existence à l'état métastable. Elle tend toujours à se transformer en glaubérite et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Cette transformation se fait suivant l'équation :



l'équation de formation de la syngénite étant :



Au cours de ces recherches, j'ai dû, ainsi qu'on le voit, maintenir longtemps la température constante à des valeurs relativement basses, entre 30°5 et 33°, et sans écart atteignant un demi degré. Les régulateurs système Lequeux que j'employais habituellement ne pouvaient servir dans ce cas. Ils ne donnent une température constante à un demi degré près qu'à partir de 40° environ. J'ai utilisé un régulateur étudié par Thomas Martin Lowry (1) dont la sensibilité et la régularité m'ont permis de maintenir constantes plusieurs semaines ces températures, avec une variation n'atteignant pas un dixième de degré. Ce régulateur, représenté par la figure 4, utilise la dilatation du toluène, liquide dont est rempli le serpentín. Le toluène est surmonté d'une colonne de mercure contenue dans un tube de 1 mm. de diamètre et qui laisse un passage plus ou moins grand au gaz arrivant par A.

C. — Sulfate de calcium. Sulfate d'ammonium

Les sulfates doubles formés par le sulfate d'ammoniaque avec le sulfate de chaux présentent, comme on pouvait facilement le prévoir, les plus grandes analogies avec ceux formés par le sulfate de potassium. Comme avec le sulfate de potassium, nous trouvons la syngénite ammoniacale $\text{Am}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$, le sel pentacalcique $\text{Am}^2\text{SO}^4 \cdot 5 \text{CaSO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ et en outre un sel dou-

1. *Transaction of the Chemical Society*, t. LXXXVII, p. 1030, 1905.

ble que je n'ai pu obtenir avec K^2SO^4 , le sulfate dicalcique, sans eau de cristallisation, $Am^2SO^4 \cdot 2 CaSO^4$.

J'ai successivement recherché le champ d'existence de ces sels en étudiant les équilibres qui s'établissent aux différentes températures entre le sulfate de chaux et une solution de sulfate d'ammoniaque. Comme précédemment, je me suis toujours placé en présence de deux phases solides : sel double, excès de l'un des deux constituants, et d'une phase liquide : la solution.

$CaSO^4$ a été dosé dans les solutions par la méthode au permanganate dont je me suis servi pour les études précédentes, et avec les mêmes précautions.

Pour le dosage de $(NH^4)^2SO^4$, j'ai estimé suffisamment exact d'évaporer simplement jusqu'à poids constant une quantité pesée de solution, en ayant soin de ne pas dépasser 100° . A 110° environ en effet, le sulfate d'ammonium subit un commencement de décomposition. En retranchant du poids total trouvé le poids du sulfate de chaux, on avait le sulfate alcalin.

I. — Syngénite ammoniacale $(NH^4)^2SO^4 \cdot CaSO^4 \cdot H^2O$.

Lorsqu'à une solution moyennement concentrée de sulfate d'ammonium, on ajoute du sulfate de chaux, on voit ce dernier se transformer rapidement en paillettes brillantes, nacrées, d'un très bel aspect, et ressemblant beaucoup à la syngénite potassique $K^2SO^4 \cdot CaSO^4 \cdot H^2O$. Le sel double qui prend ainsi naissance a été obtenu pour la première fois par Fassbender (1) de la manière suivante : 285 gr. de sulfate d'ammonium étaient dissous dans 800 cc. d'eau saturée de gypse ; la solution

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 4338, 1876.

était évaporée jusqu'à 600-500 cc. et filtrée à 40°-50°. Cet auteur ajoute qu'il semble que cette concentration doit être observée assez exactement. Il reconnaît que le sel est décomposé par l'eau et lui attribue la formule $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ditte (1) mentionne la formation du sel $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par combinaison directe du gypse avec le sulfate d'ammoniaque en solution très concentrée.

Haver-Droeze (2) étudie à 9° et 13°3 la solubilité du gypse dans des solutions de sulfate d'ammoniaque complètement saturées, et saturées au 7°. Sa méthode opératoire (il ajoutait de l'eau de gypse à la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sans évaporer) ne lui permit pas de constater la présence d'un sel double.

S. Cohn (3) détermine la quantité de gypse dissous dans des solutions de sulfate d'ammoniaque de diverses concentrations, à la température de 22°5. Il conclut de ses résultats que « le sulfate d'ammonium augmente la solubilité du gypse, vraisemblablement par formation d'un sel double facilement soluble. »

Bell et Taber (4) étudient systématiquement la solubilité du gypse dans des solutions de sulfate d'ammonium de concentration croissante à 50°. Ils obtiennent ainsi trois courbes qui leur indiquent nettement la formation d'un sel double ; ils déterminent graphiquement la composition de ce sel double et arrivent à la formule $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Alors s'engage entre ces derniers

1. *Comptes-rendus*, t. LXXXIV, p. 86, 1877.

2. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 330, 1877.

3. *Journal für praktische Chemie*, t. XXXV, p. 43, 1887.

4. *Journal of physical Chemistry*, t. X, p. 119, 1906.

auteurs et J. d'Ans une discussion au sujet de cette formule, et chacun d'eux maintient ses conclusions (1), D'Ans étant partisan de la formule



Quoiqu'il me parut beaucoup plus rationnel d'attribuer à ce sel une formule identique à celle de la syngénite potassique, à laquelle il est si semblable, et aussi à cause de la très grande analogie du sulfate d'ammonium et du sulfate de potassium, j'ai à mon tour soumis à l'analyse une portion de ce sel obtenu dans le plus grand état de pureté possible. Ayant employé des quantités de CaSO_4 et de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ calculées d'après le champ d'existence du sel double, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ étant mis cependant en léger excès, et ayant observé au microscope la complète disparition du sulfate de chaux, je séparais le sel double de l'eau mère par filtration à la trompe, puis le comprimais fortement à la presse entre des doubles de papier filtre fréquemment renouvelés. Pour obtenir une dessiccation aussi complète que possible, je plaçais le sel double ainsi obtenu, bien pulvérisé, dans un petit tube en *u* plongeant dans de l'eau bouillante et traversé par un courant d'air convenablement desséché. Après quatre heures, on pesait le tube en *u* avec le sel, puis on faisait passer à nouveau le courant d'air, le tube étant plongé dans l'eau chaude. Trois heures après, on effectuait une nouvelle pesée ; la variation de poids n'était que de 1 à 2 milligrammes.

Je considérais alors le sel comme complètement des-

1. J. D'ANS. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIX, p. 3326, 1906 ; t. XLI, p. 187, 1908. BELL et TABER. *Journal of physical Chemistry*, t. XI, p. 492, 1907.

séché et le soumis à l'analyse. La perte de poids qu'une quantité pesée éprouvait au rouge donnait le sulfate d'ammoniaque plus l'eau; la chaux était dosée au moyen de l'oxalate d'ammonium et l'acide sulfurique était pesé à l'état de BaSO_4 .

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour CaSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Perte au rouge $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + x \text{H}_2\text{O}]$	52,6	52,8 0/0	52,44 0/0
CaO	19,2	19,0	19,58
SO_3	56,0	56,0	55,94

La formule $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analogue à celle de la syngénite $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est donc absolument confirmée.

J'ai étudié le champ d'existence de ce sel double en ayant soin de m'assurer que l'équilibre était bien atteint. Ce dernier s'établit assez rapidement, même aux températures relativement basses, ainsi que le montrent les nombres suivants : à 31° : après 10 heures de contact, avec agitation tous les quarts d'heure :

Excès de CaSO_4 CaSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Excès de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ CaSO_4
0,400	35,48	0,154

après deux jours et une nuit de contact, avec agitation tous les quarts d'heure environ pendant le jour :

Excès de CaSO_4 CaSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Excès de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ CaSO_4
0,407	35,50	0,1545

Aux températures plus élevées l'équilibre s'établit encore plus rapidement. Néanmoins pour toutes les températures, sauf la température ordinaire et 100° , la

température a été maintenue constante pendant au moins deux jours et une nuit. Pour la température ordinaire, on laissa six jours et six nuits en contact ; on ne put maintenir la température de 100° que pendant neuf heures.

L'analyse a donné les résultats suivants, rapportés à 100 grammes de solution.

a. — CaSO_4 forme avec le sel double les deux phases solides (points-limites sel double CaSO_4 du champ d'existence).

Température	CaSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3°	0,378	36,62
	0,379	36,61
22°	0,392	36,12
	0,392	36,09
31°	0,407	35,50
	0,408	35,50
$45^{\circ}5$	0,453	35,21
	0,451	35,19
60°	0,508	34,97
	0,508	35,01
65°	0,530	34,98
	0,530	34,96
75°	0,589	34,86
	0,590	34,90
80°	0,610	34,88
	0,611	34,85

Barre

Au-dessus de 80° , en présence d'un excès de sulfate de chaux, la syngénite ammoniacale disparaît de plus en plus rapidement pour faire place à un nouveau sel double, le sulfate dicalcique $2 \text{CaSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que nous étudierons dans un instant. Au contraire en présence d'un excès de sulfate d'ammoniaque, la syngénite ammoniacale ne s'est pas transformée, pendant tout le temps qu'il m'a été possible de maintenir la température constante; le tableau suivant d'ailleurs le montre.

b. — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ forme avec le sel double les deux phases solides (points limites sel double $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ du champ d'existence).

Température	CaSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
5°	0,153	41,82
	0,152	41,74
17°	0,154	42,65
	0,153	42,44
31°	0,154	
	0,154	
$40^{\circ}5$	0,157	44,55
	0,156	44,55
56°	0,158	
	0,158	
58°	0,166	46,07
	0,166	46,23
70°	0,183	
	0,181	

Température	CaSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
78°	0,196	47,51
	0,197	47,38
80°	0,202	
	0,203	
100°	0,254	49,45
	0,252	49,42

La solubilité du sulfate d'ammonium n'est sensiblement pas modifiée par la présence du sulfate double; on pouvait s'y attendre, étant donné la grande solubilité du sulfate d'ammonium et au contraire la solubilité relativement faible de la syngénite ammoniacale. Par contre la solubilité du sulfate de chaux est considérablement augmentée par la présence du sulfate d'ammoniaque.

Enfin nous voyons que la syngénite ammoniacale est parfaitement stable aux basses températures, contrairement à l'hypothèse émise par Bell et Taber (1); le point de formation de ce sel situé au-dessous du point cryohydratique n'est pas pratiquement réalisable.

II. — Sulfate double dicalcique $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4$.

J'ai dit précédemment qu'aux environs de 80°, la syngénite ammoniacale se transformait en un nouveau sel double, également décomposable par l'eau, se présentant en cristaux assez volumineux et de forme hexagonale. J'ai pu obtenir, en opérant à 80°, température à laquelle la transformation est très lente, de si gros cristaux qu'il m'a été facile de les séparer à la pince; bien desséchés entre des doubles de papier filtre, ils ne perdaient ainsi aucunement de leur transparence: ils ne

1. *Journal of physical Chemistry*, t, X, p. 149, 1906.

subissaient donc même pas le moindre commencement de décomposition. L'analyse en a été faite de la même manière que pour la syngénite ammoniacale, en ayant soin également de dessécher par un courant d'air les cristaux pulvérisés, afin de faire disparaître totalement l'eau d'interposition (1). Les résultats suivants ont été obtenus :

	I	II	Calculé pour $(\text{NH}^+)_2\text{SO}_4$, 2 CaSO_4
Perte au rouge 0/0	32,79	32,16	32,67
SO_3 (2) »	58,52	59,95	59,40
CaSO_4 »	67,16	67,35	67,32

Il s'agissait donc bien du sulfate dicalcique obtenu récemment par J. D'Ans (3) en faisant bouillir du gypse avec une solution à 40 0/0 de sulfate d'ammonium.

J'ai déterminé les conditions d'existence de ce nouveau sel double. Ainsi que je l'ai dit précédemment, je n'ai pu l'obtenir en présence d'un excès de sulfate d'ammonium, n'ayant pu prolonger les expériences au delà de trois jours et deux nuits. En présence d'un excès de sul-

1. Voir GERNEZ, *Comptes Rendus*, t. LXI, p. 1027, 1865.

2. J'indiquerai en passant une légère modification que j'ai apportée à la technique usuelle de la détermination de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. On sait que pour obtenir un précipité de BaSO_4 ne passant pas à travers les filtres, on doit verser la solution bouillante de BaCl_2 dans la liqueur à analyser bouillante, puis laisser reposer une dizaine d'heures. Malgré ces précautions, il arrive parfois que le précipité ne remplit pas les conditions désirées. Au contraire j'ai observé que l'on obtient un précipité ne traversant pas les filtres et que l'on peut séparer de la solution sans même laisser reposer, si l'on introduit le chlorure de baryum solide dans la liqueur à analyser bouillante. Il va sans dire que l'on doit toujours opérer en liqueur légèrement chlorhydrique.

3. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XL, p. 492, 1907.

fate de chaux, il m'a au contraire été facile de déterminer deux points-limites du champ d'existence de ce sel double. L'analyse des solutions en équilibre a en effet donné :

Température	CaSO ⁴ pour 100 p. de solution	(NH ⁴) ² SO ⁴
84°	0,575	32,40
	0,571	32,40
100°	0,487	25,97
	0,490	25,99

Ces nombres placent aux environs de 78° le point de transformation de la syngénite ammoniacale. Au moment où je faisais paraître ces résultats (1), J. D'Ans et O. Schreiner (2) donnaient pour température de formation du sulfate double dicalcique 76°, obtenue au moyen du tensimètre différentiel de Bremer-Fröweine.

III. — Sulfate double pentacalcique (NH⁴)²SO⁴. 5 CaSO⁴. H²O

Lorsqu'on fait bouillir très longtemps, trente heures environ, du sulfate de chaux avec une solution de sulfate d'ammonium à 30 0/0, il se forme un nouveau sel double, très différent de la syngénite et aussi du sel dicalcique. Ce nouveau sel ressemble beaucoup au sulfate double de potassium-pentacalcium. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour (NH ⁴) ² SO ⁴ . 5 CaSO ⁴ . H ² O
Perte au rouge [(NH ⁴) ² SO ⁴ . xH ² O] 0/0	18,2	18,07
SO ³	57,9	57,83
CaSO ⁴	81,9	81,92

1. *Comptes-Rendus*, t. CXLVIII, p. 1604, 1909.

2. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. LXII, p. 429, 1909.

Il a été préparé pour la première fois récemment par J. D'Ans (1).

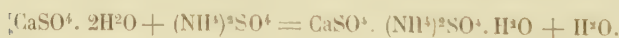
J'ai déterminé également trois points limites du champ d'existence de ce sel double; en présence d'un excès de sulfate de chaux, la liqueur en équilibre présente la composition suivante, rapportée à 100 parties de solution :

Température	CaSO ⁴	(NH ⁴) ² SO ⁴
50°	0,348	28,44
75°	0,327	22,60
100°	0,303	17,38

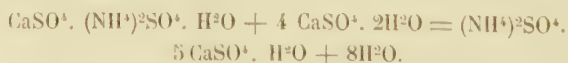
Ces nombres placent la température inférieure de formation du sel pentacalcique vers 18°. J. D'Ans (2) a pu déterminer avec exactitude au tensimètre différentiel de Bremer-Frøwein cette température qu'il fixe à 17°.

Les résultats obtenus donnent le diagramme ci-contre (fig. 5) pour les champs d'existence des différents sels doubles qui prennent naissance entre le sulfate de chaux et le sulfate d'ammonium, en portant en ordonnée les températures et en abscisse les quantités de (NH⁴)²SO⁴ et de CaSO⁴ pour 100 parties de solution.

Aux basses températures, la syngénite ammoniacale est seule stable; elle se forme d'après l'équation :



A 17°, cette syngénite serait susceptible de se transformer en sulfate pentacalcique d'après l'équation :



1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XL, p. 492, 1907.

2. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. LXII, p. 429, 1909.

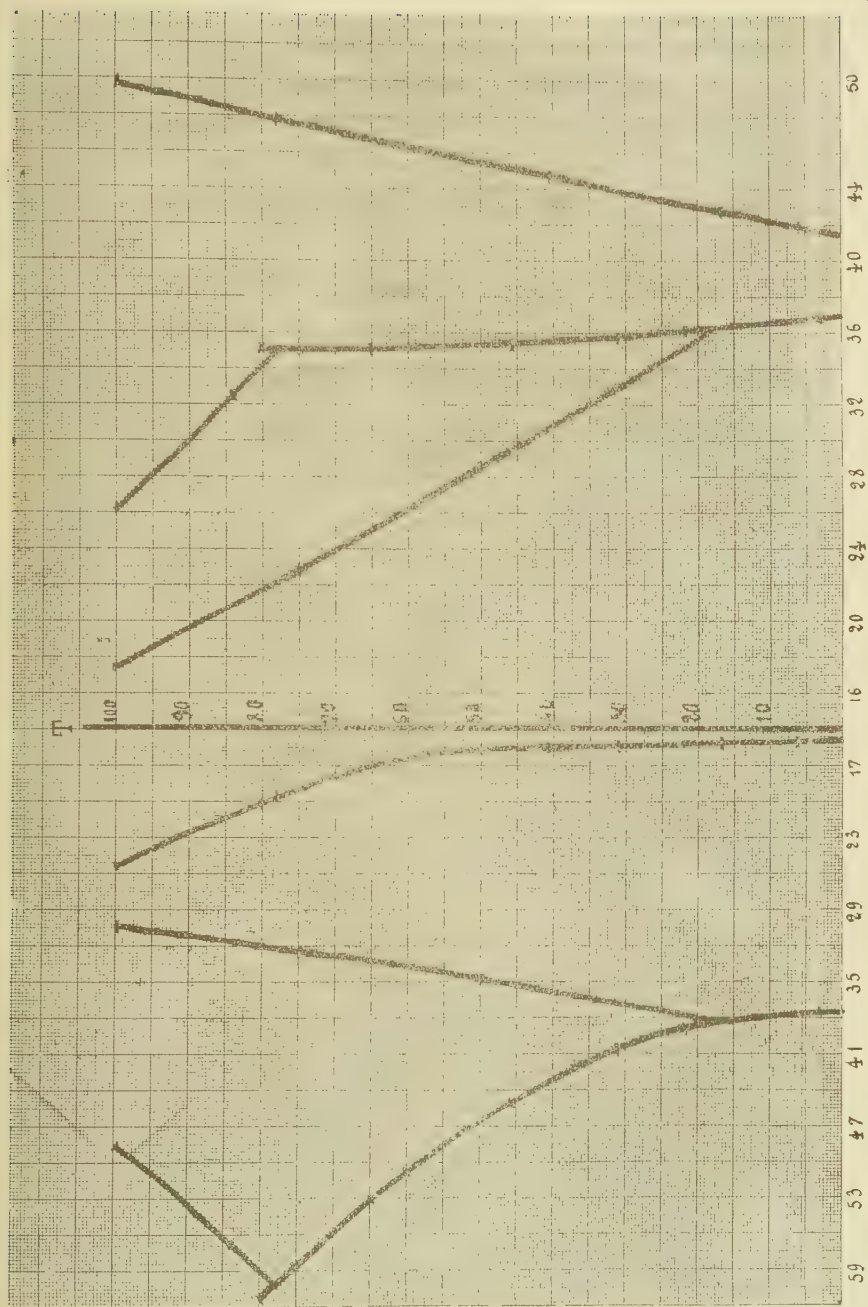
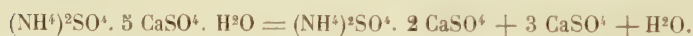


Fig. 5

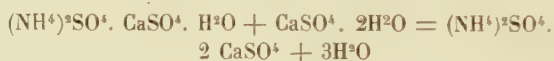
CaSO_4 (n. c. g. dans 100 p. de solution)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en grammes dans 100 p. de solution

Le champ d'existence de ce sel, limité en partie par celui de la syngénite et en partie par celui du sulfate dicalcique, se terminerait, d'après le diagramme, aux environs de 110° . A cette température le sulfate pentacalcique devrait se transformer en sulfate dicalcique d'après l'équation :



La syngénite se transforme directement en sulfate dicalcique à la température de 76° d'après l'équation :



SULFATE DE STRONTIUM

Si le sulfate de strontium, peu répandu dans la nature, présente de ce fait moins d'intérêt que le sulfate de calcium, il n'est pas moins très utile, même nécessaire de connaître les sels doubles susceptibles d'être formés par ce sel avec les sulfates alcalins. On dose en effet presque toujours le strontium à l'état de sulfate, par précipitation soit par l'acide sulfurique, soit le plus souvent par un sulfate alcalin. Suivant donc la proportion de sel alcalin, un sel double pourra prendre naissance, et comme sa décomposition par l'eau exige toujours un certain temps, cette décomposition pourra ne pas être effectuée complètement par les eaux de lavage et dès lors on obtiendra des résultats beaucoup trop élevés.

Etant donné les sels doubles assez nombreux que le sulfate de chaux forme avec les sulfates alcalins, étant donné aussi la parenté du strontium et du calcium, on pouvait espérer trouver avec le sulfate de strontium des sels doubles correspondant à ceux que nous venons d'étudier pour le calcium. Il est cependant à remarquer que si de nombreuses analogies existent entre les sels de ces deux métaux, leurs sulfates ont peu de propriétés communes, à part leur faible solubilité dans l'eau ; et encore cette solubilité est-elle très différente : un litre d'eau dissout en effet à la température ordinaire 2 gr. 02 CaSO_4 et seulement $1,14 \times 10^{-2}$ SrSO_4 .

A. — Sulfate de strontium. Sulfate de potassium. .

Rose (1) prépara le premier une combinaison de ces deux sels, en très petite quantité, de la manière suivante : Il évaporait une solution aqueuse de sulfate de strontium mélangée à une solution de sulfate de potassium, tant que par refroidissement le sulfate de potassium ne cristallisait pas. Il obtenait ainsi une poudre cristalline, et il ne lui « fallait pas moins de sept litres de la solution de sulfate de strontium pour obtenir un gramme du sel double ». Il trouve une faible perte d'eau au rouge, mais il est « incertain si celle-ci est constitutive de la composition de la combinaison ou pas ». D'après lui, ce sel contiendrait une molécule de sulfate de strontium, 1 molécule de sulfate de potassium et $\frac{4}{6}$ de molécule d'eau.

Wolfmann (2) obtint dans l'étude d'un procédé analytique une substance contenant 56,836 0/0 SrSO_4 , 3,539 0/0 CaSO_4 , 34,232 0/0 K_2SO_4 , 3,687 0/0 Na_2SO_4 , 1,130 0/0 K_2CO_3 ; en négligeant les autres substances, il admet la formation d'un sel double de strontium de formule



mais il reconnaît qu'il peut s'agir simplement de cristaux mixtes.

Aucune autre recherche ne semble avoir été faite sur ce sel pourtant intéressant.

J'ai d'abord voulu me rendre compte si, par contact direct du sulfate de strontium et d'une solution de sul-

1. *Chemisches Central Blatt*, 1897, t. I, p. 632.

2. *Annalen der Physik und Chemie*, Poggendorff, t. XCIII, p. 594, 1854.

fate de potassium, un sel double prenait naissance. Dans ce but j'aurais voulu établir la courbe de solubilité du sulfate de strontium dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante. Mais pour cela il me fallait un moyen me permettant de doser SrSO^4 en solution ; me trouvant en présence de sulfate de potassium en quantités relativement considérables, je ne pouvais doser SO^3 d'une part et K d'autre part à l'état de chloroplatinate, le strontium étant alors obtenu par différence, car les quantités correspondant à SrSO^4 en solution se trouvaient être de l'ordre des erreurs d'expérience. J'ai tenté de précipiter le strontium à l'état de carbonate, mais je n'ai rien obtenu.

J'ai alors placé dans des flacons maintenus : 1° à la température ordinaire ; 2° à 50° ; 3° à 75°, 10 gr. de sulfate de strontium, 100 gr. d'eau et 10 gr., 20 gr. et 30 gr. de sulfate de potassium. Au bout de plusieurs jours, les flacons étant fréquemment agités, j'opérais des prélèvements et évaporais une quantité pesée de solution. Le résidu de l'évaporation contenait donc le sulfate de potassium plus le sulfate de strontium. Je constatais que dans tous les flacons la teneur en sulfate de potassium avait diminuée.

Voici par exemple les résultats obtenus à 50° et à 75°.

a. — 50°.

1° Quantités initiales :

K^2SO^4	10 gr. environ
SrSO^4	10 gr. »
Eau	100 gr. »
K^2SO^4 trouvé pour 100 gr. d'eau :	1,91
	1,92

2° Quantités initiales :

K^2SO^4	20 gr. environ
$SrSO^4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
K^2SO^4 trouvé pour 100 gr. d'eau :	
	10,78
	10,71

b. — 75°.

1° Quantités initiales :

K^2SO^4	10 gr. environ
$SrSO^4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
K^2SO^4 trouvé pour 100 gr. d'eau :	
	2,79
	2,78

2° Quantités initiales :

K^2SO^4	20 gr. environ
$SrSO^4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
K^2SO^4 trouvé pour 100 gr. d'eau :	
	10,98
	11,19

3° Quantités initiales :

K^2SO^4	30 gr. environ
$SrSO^4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
K^2SO^4 trouvé pour 100 gr. d'eau :	
	20,53
	20,71

D'autre part le contenu solide des flacons, examiné au microscope, était nettement cristallin, quoique formé de cristaux très petits. Si, sous le microscope, on faisait tomber une goutte d'eau sur ces cristaux, de transparents qu'ils étaient, ils devenaient blancs et opaques. Aucun

doute ne pouvait donc subsister : une combinaison avait eu lieu entre le sulfate de strontium et le sulfate de potassium, et le sel double formé était décomposé par l'eau pure.

J'ai recherché alors si la solubilité du sulfate de strontium était sensiblement modifiée par la présence du sulfate de potassium. Dans ce but, j'ai abandonné au repos à la température ordinaire, après les avoir mélangés, 50 cc. d'une solution concentrée de sulfate de potassium et 100 cc. d'une solution saturée de sulfate de strontium. Au bout de quelques jours, un dépôt cristallin très net s'était formé dans le flacon. Au microscope ces cristaux étaient identiques à ceux obtenus précédemment. La solubilité du sulfate de strontium est donc considérablement diminuée par la présence du sulfate de potassium.

Pour étudier l'équilibre qui s'établit entre ces deux sels, je n'ai donc déterminé que le sulfate de potassium contenu dans les solutions en équilibre en présence d'un excès de sulfate de strontium. J'ai opéré de deux façons différentes pour doser K^2SO^4 : d'abord en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, puis simplement en évaporant la solution ; ces deux méthodes m'ont donné des résultats identiques ; aussi ai-je employé de préférence l'évaporation qui est beaucoup plus simple et plus rapide.

Je me suis rendu compte en outre que l'équilibre s'établit assez vite. Après quelques heures, en agitant tous les quarts d'heure environ, les résultats ont été les mêmes qu'au bout de plusieurs jours. Voici par exemple les chiffres obtenus à 50° :

	K^2SO^4	
	pour 100 gr. de solution	pour 100 gr. d'eau
Au bout de 5 heures . . .	1,88	1,92
Au bout de 1 jour et 1 nuit .	1,89	1,93
Au bout de 3 jours. . . .	1,88	1,92

Néanmoins les solutions ont toujours été maintenues à température constante pendant plusieurs jours, et agitées à peu près toutes les demi-heures pendant le jour. Voici les résultats obtenus :

Température	K^2SO^4 dans 100 parties de solution d'eau	
17°5	1,27	1,29
50°	1,88	1,92
75°	2,71	2,79
100°	3,90	4,03

Ces résultats sont représentés par la courbe A (fig. 6), obtenue en portant en abscisse les quantités de sulfate de potassium dans 100 gr. de solution et en ordonnée les températures. Le champ d'existence du sel double formé par le sulfate de strontium et le sulfate de potassium a donc pour limite d'une part cette courbe et d'autre part la courbe de solubilité B du sulfate de potassium. Cette solubilité n'est sensiblement pas modifiée par la présence du sel double ; les écarts trouvés sont de l'ordre des erreurs d'expérience. Il était d'ailleurs facile de prévoir ce résultat, étant donné la solubilité à peu près nulle du sel double.

La température inférieure de formation du sel double, située au-dessous du point cryohydratique, n'est pas réalisable expérimentalement.

J'ai cherché à préparer ce sel double dans le plus grand état de pureté possible, afin d'en faire l'analyse. Pour cela j'ai placé dans un flacon 18 gr. 4 (1 mol.) de sulfate de strontium et 17 gr. 4 (1 mol.) + 1 gr. 5 (quantité

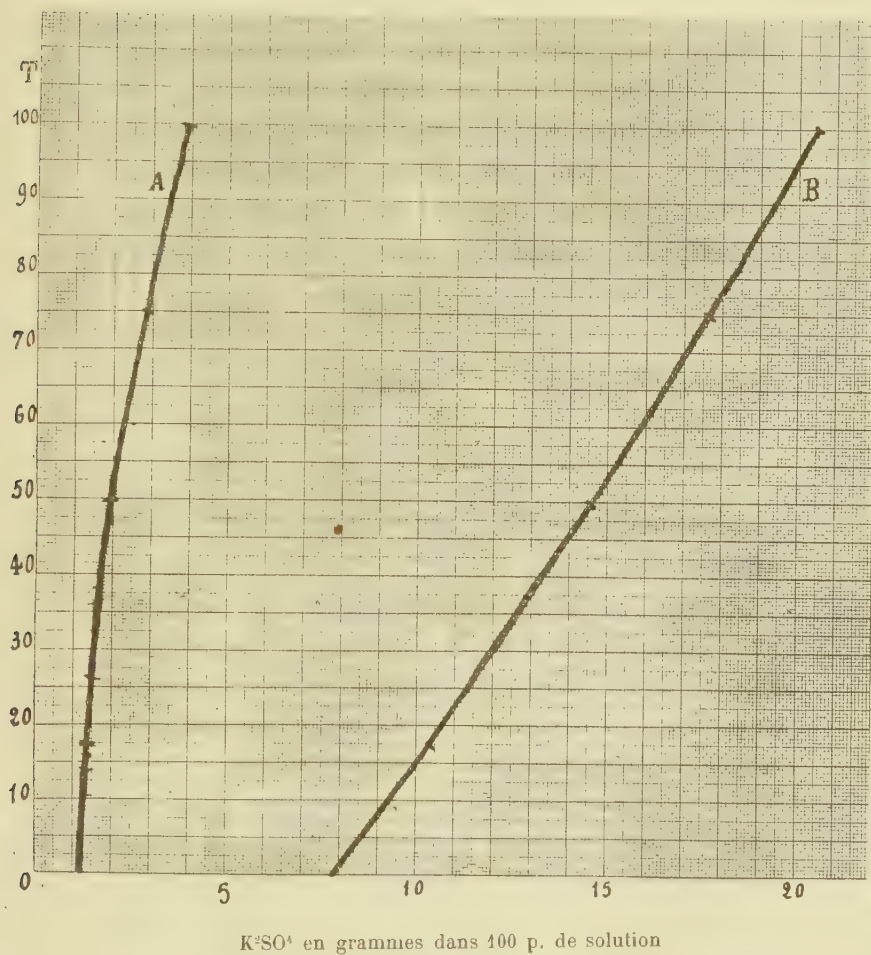


Fig. 6

approximativement nécessaire pour l'existence du sel double) de sulfate de potassium, avec 100 gr. d'eau. J'ai

laissé en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, j'ai pu constater au microscope que tout le sulfate de strontium avait été transformé en petits cristaux très nets de sel double. Il s'agissait maintenant de séparer le sel double de la liqueur mère. J'ai employé à cet effet la méthode décrite précédemment pour la syngénite potassique : filtration rapide à la trompe, dessiccation entre des doubles de papier filtre avec compression à la presse. Les cristaux de sel double ainsi obtenus étaient parfaitement transparents et ont donné à l'analyse les nombres suivants :

		Trouvé	Calculé pour $\text{SrSO}^4, \text{K}^2\text{SO}^4$	
Perte ou rouge	0/0	nulle	»	
SrSO^4	»	51,7	52,1	51,3
SO^3	»	44,9	45,3	44,7

La formule de ce sulfate double est donc $\text{SrSO}^4, \text{K}^2\text{SO}^4$ sans molécule d'eau.

Quoique la courbe A obtenue n'indique pas la formation d'un autre composé, j'ai voulu m'assurer qu'aux environs de 100° un autre sel double ne prenait pas naissance. On a vu en effet avec le sulfate de calcium qu'une ébullition prolongée amenait la formation du sel $3 \text{CaSO}^4, \text{K}^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$ avec le sulfate de potassium et $3 \text{CaSO}^4, (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4, \text{H}^2\text{O}$ et $2 \text{CaSO}^4, (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ avec le sulfate d'ammonium. Dans ce but j'ai soumis à l'ébullition pendant 42 heures d'une part 100 gr. d'eau, 18 gr. 4 de SrSO^4 et 18 gr. 9 de K^2SO^4 , et d'autre part 100 gr. d'eau, 7 gr. de K^2SO^4 et 15 gr. de SrSO^4 . Au bout de ce temps, j'ai déterminé la quantité de sulfate de potassium dans les solutions ainsi obtenues. Les nombres trouvés se pla-

cent sur la courbe A obtenue précédemment. En outre le résidu solide du premier ballon, séparé de l'eau-mère par filtration rapide et forte compression à la presse entre des doubles de papier filtre, s'est montré parfaitement homogène au microscope et a donné à l'analyse les mêmes valeurs que celles trouvées pour le sel préparé à la température ordinaire. Dans les conditions où j'ai opéré, il ne se produit donc qu'un seul sel double de formule $\text{SrSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

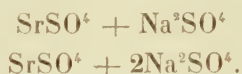
B. — Sulfate de strontium. Sulfate de sodium.

Je n'ai trouvé dans la littérature aucun renseignement sur l'existence ou la non-existence d'un sulfate double de strontium et de sodium, obtenu par voie humide.

Berthelot et Illosway (1) mesurant la chaleur de dissolution de certains sels doubles, tant récemment fondus que conservés pendant quelques mois, admettent qu'à haute température deux sulfates doubles de strontium et de sodium prennent naissance. Ces combinaisons, formées par fusion des sels simples mélangés en proportions convenables avec dégagement de chaleur, deviendraient endothermiques pendant le refroidissement et ne seraient pas stables à la température ordinaire. Ils donnent comme preuve de l'existence de combinaisons d'abord de légères différences (0 cal. 5 en moyenne) entre les chaleurs dégagées dans l'action de l'eau par le mélange fondu et par les sels simples également fondus, et aussi la facile fusibilité des mélanges ainsi que la

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIX, p. 295. 1883.

lenteur de l'action de l'eau sur le produit fondu. Ils admettent l'existence des combinaisons



J'ai opéré comme précédemment pour me rendre compte si un sel double se formait. Dans des flacons maintenus longtemps à la température voulue et agités fréquemment, je plaçais des quantités déterminées de sulfate de strontium, de sulfate de sodium et d'eau. Après quinze jours à 75° et 42 heures à l'ébullition je n'ai pu constater la formation d'aucun sel double; j'ai toujours retrouvé en solution tout le sulfate de sodium qui y avait été mis. En outre, au microscope, il était visible que le sulfate de strontium n'avait pas été transformé en sel double.

J'ai répété ces expériences en amorçant :

1° avec du sulfate double de strontium et de potassium;

2° avec de la glauberite $\text{CaSO}^4 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4$;

3° avec le produit résultant de la fusion du mélange de 1 molécule de sulfate de strontium avec 1 et 2 molécules de sulfate de sodium; le mélange fondu, rapidement refroidi, était finement pulvérisé avant d'être mis dans les flacons.

J'ai obtenu les mêmes résultats négatifs à toutes les températures auxquelles j'ai opéré, même à une ébullition prolongée.

Je crois donc pouvoir dire que, dans les conditions où je me suis placé, aucun sulfate double de strontium et de sodium ne prend naissance.

C. — Sulfate de strontium. Sulfate d'ammonium.

Rose, dans des « Articles de Chimie analytique » (1) relatifs à la séparation de la strontiane de la chaux, indique que « si l'on ajoute du sulfate neutre d'ammoniaque en solution concentrée à une solution d'un sel de strontiane, la plus grande partie de celle-ci est précipitée d'abord à l'état de sulfate de strontiane et la petite partie de sulfate de strontiane qui reste dissoute forme peu à peu avec le sulfate alcalin un sel double qui est insoluble dans la solution du sulfate alcalin et précipite conjointement avec le sulfate de strontiane ». D'après lui, ce sel double se produit aussi bien par une longue ébullition qu'à la température ordinaire.

C'est toutes les indications que j'ai trouvées à ce sujet dans la littérature. Aucune formule de ce sel ne semble avoir été donnée.

Une chose remarquable pour ce sel double, c'est le peu d'étendue de son champ d'existence, la lenteur et la difficulté relative avec lesquelles il se forme. Ce n'est qu'après plusieurs jours que l'équilibre a été atteint et il m'a fallu parfois amorcer la réaction avec du sulfate double de potassium et de strontium pour qu'elle se produise.

J'ai d'abord recherché, comme précédemment, les limites approximatives du champ d'existence de ce sel double. Je ne citerai que les résultats obtenus à 50° et à l'ébullition.

La température fut maintenue constante à 50° pen-

1. *Annalen der Physik und Chemie*. Poggendorff, t. CX, p. 296. 1860.

dant 15 jours. Les flacons étaient agités toutes les demi-heures environ. De plus la réaction fut amorcée par un peu de sulfate double de strontium et de potassium. Voici les quantités de sels placées dans chaque flacon et les résultats trouvés :

1° Quantités initiales :

SrSO^4	10 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	10 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 19,54	

2° Quantités initiales :

SrSO^4	10 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	20 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 39,83	

3° Quantités initiales :

SrSO^4	10 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	30 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 59,78	

4° Quantités initiales :

SrSO^4	10 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	40 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 78,54	

5° Quantités initiales :

SrSO^4	10 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	45 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 78,55	

Dans ce dernier flacon, le sulfate d'ammoniaque se trouvait en léger excès, la solubilité de ce sel à 50° étant 84,25 pour cent d'eau (1). Au bout du deuxième jour, tout le sulfate d'ammoniaque en excès avait disparu ; au microscope, je constatais la présence de petits cristaux tout à fait semblables au sulfate double de strontium et de potassium. Le flacon fut néanmoins maintenu à la température de 50° pendant 15 jours.

Ebullition. — Les ballons furent maintenus à l'ébullition pendant 40 heures, et la réaction était amorcée avec un peu de sulfate double de strontium et de potassium.

1° Quantités initiales :

SrSO_4	10 gr. environ
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 40,05	

2° Quantités initiales :

SrSO_4	10 gr. environ
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 59,90	

3° Quantités initiales :

SrSO_4	10 gr. environ
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 79,85	

1. Alluard. *Comptes-Rendus*, t. LIX, p. 500, 1864.

4° Quantités initiales :

SrSO_4	10 gr. environ
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	48 gr. »
Eau.	50 gr. »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trouvé pour 100 gr. d'eau : 86,12	

Ayant ainsi[°] la limite inférieure approximative du champ d'existence du sel double, j'ai alors répété ces expériences et augmenté le nombre des températures examinées.

A la température ordinaire, les flacons furent agités au moteur une dizaine de jours. A 75°, les flacons restèrent quinze jours.

Voici les valeurs obtenues :

Température	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans 100 parties de solution d'eau	
17°	42,07	72,62
50°	43,99	78,54
75°	45,40	83,15
100°	46,27	86,12

Ces résultats sont représentés par la courbe A (fig. 7) obtenue en portant les quantités de sulfate d'ammoniaque pour 100 parties de solution en abscisse et les températures en ordonnée.

Le champ d'existence du sel double formé par le sulfate de strontium et le sulfate d'ammoniaque est donc limité d'une part par cette courbe et d'autre part par la courbe de solubilité B du sulfate d'ammoniaque.

Lorsque ce dernier sel est en grand excès, j'ai en effet trouvé des valeurs identiques à celles indiquées par Alluard ; sa solubilité n'est donc pas sensiblement modi-

fiée, ce que l'on conçoit facilement, étant donné la solubilité presque nulle du sel double et au contraire la grande solubilité du sulfate d'ammoniaque.

Restait maintenant à déterminer la formule du sel double qui avait pris naissance. Ce sel double qui, ainsi

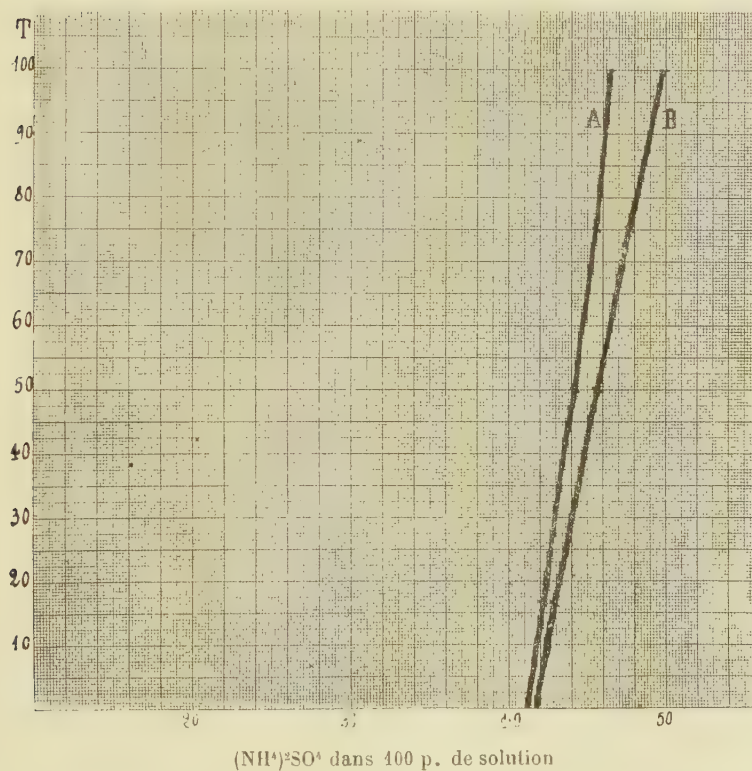


Fig. 7

que je l'ai dit, se présente au microscope sous forme de petits cristaux très semblables au sel double formé par le sulfate de potassium et le sulfate de strontium, est facilement décomposé par l'eau. Étant donné qu'il exige pour exister une solution concentrée de sulfate d'ammonia-

que, il était assez difficile de l'obtenir dans un état parfait de pureté. Néanmoins en opérant comme précédemment, par filtration rapide à chaud, forte compression entre des doubles de papier filtre, j'ai obtenu un produit à peu près pur et ne contenant qu'un léger excès de sulfate d'ammoniaque. Voici les résultats donnés par l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SrSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Perte au rouge $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + x \text{H}_2\text{O}]$ 0/0	43,0	41,8
SrSO_4	57,6	58,1
SO_3	51,5	50,7

Ce sel répond donc à la formule $\text{SrSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, identique à celle du sel double de potassium $\text{SrSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

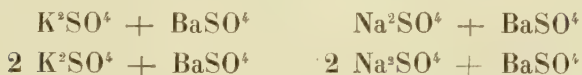
En résumé, nous voyons que le sulfate de strontium est susceptible de former facilement un sel double avec le sulfate de potassium, assez difficilement un sel double avec le sulfate d'ammoniaque et qu'il ne se combine pas avec le sulfate de soude. Sous ce rapport donc, le sulfate de strontium s'éloigne tout à fait du sulfate de calcium ; nous verrons au contraire qu'il présente de grandes analogies avec le sulfate de plomb.

SULFATE DE BARYUM

Nous venons de voir que le strontium s'écarte beaucoup du calcium au point de vue des sels doubles que son sulfate est susceptible de former avec les sulfates alcalins. Le baryum, dont la solubilité dans l'eau est extrêmement faible ($2,4 \times 10^{-4}$ gr. par litre) ne devait ici nous donner que des résultats négatifs. Quels que nombreux qu'aient été les essais effectués depuis la température ordinaire jusqu'à l'ébullition et quelle qu'ait été la durée du contact entre le sulfate de baryum et les sulfates alcalins, il ne nous a jamais été possible, aussi bien par le microscope que par l'analyse, de déceler la présence d'un sel double.

Aucun sulfate double de baryum et des métaux alcalins n'a d'ailleurs été obtenu jusqu'ici par voie humide.

Berthelot et Ilosway (1) admettent la formation, par fusion de mélanges en proportions convenables de sulfate de baryum et de sulfate de potassium ou de sodium, de sels doubles de composition



L'existence de ces sels leur paraît démontrée par la

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIX, p. 295, 1883.

légère différence que présentent les quantités de chaleur dégagées dans l'action de l'eau par le mélange fondu et les sels simples également fondus. Ces auteurs constatent en outre que « si le mélange a été refroidi lentement, on trouve au centre de la masse des cristaux de sulfate de baryum. Ceci montre qu'il s'est fait une véritable dissolution du sulfate de baryum ou plutôt un sel double qui s'est dissocié pendant le refroidissement ». Ces sels doubles, formés à la température de fusion avec dégagement de chaleur, deviendraient endothermiques pendant le refroidissement et seraient par suite instables à la température ordinaire.

Pour me rendre compte si un sel double se formait, j'ai maintenu longtemps à température constante (20 jours à 50° et 75°; 45 heures à l'ébullition) des solutions saturées de sulfate alcalin dans lesquelles on avait ajouté quelques grammes de sulfate de baryum. J'ai toujours retrouvé en solution tout le sulfate alcalin qui y avait été mis.

Ces expériences répétées en amorçant :

- 1° avec les sels doubles correspondants de calcium,
- 2° avec les sels doubles correspondants de strontium,
- 3° avec le produit finement pulvérisé résultant de la fusion du mélange de 1 molécule de sulfate de baryum avec 1 et 2 molécules de sulfate de potassium ou de sodium, fusion suivie d'un refroidissement brusque, ont toujours été négatives.

Je crois par suite pouvoir dire que, dans les conditions où je me suis placé, le sulfate de baryum ne donne aucun sel double avec les sulfates alcalins.

SULFATE DE PLOMB

Les sels doubles que le sulfate de plomb est susceptible de former avec les sulfates alcalins ont, au point de vue analytique, une importance considérable. La précipitation du plomb à l'état de sulfate est en effet le procédé de dosage de ce métal le plus sûr et partant le plus employé. Nous verrons d'autre part dans un instant que les sulfates doubles de plomb et de potassium ou d'ammonium, surtout celui de potassium, sont stables en présence de quantités relativement faibles de sulfate alcalin.

La détermination du plomb à l'état de sulfate en présence de sels de potassium ou de sels ammoniacaux conduira donc fréquemment, si l'on ne prend pas certaines précautions, à des résultats trop élevés. Ce n'est que par un lavage prolongé ou mieux par digestion avec une quantité d'eau facilement calculable d'après les résultats ci-après que l'on pourra obtenir du sulfate de plomb débarrassé de sulfate alcalin.

A. — Sulfate de plomb. Sulfate de potassium.

L'existence d'un sulfate double de plomb et de potassium a été signalée en quelques mots pour la première

fois par Ditte (1). Cet auteur ne donne pas d'analyse de ce sel auquel il attribue cependant la formule $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, mais indique qu'il est décomposé par l'eau.

Je mentionne seulement les recherches de Belton (2) qui n'ajoutent aucune donnée nouvelle aux quelques lignes de Ditte.

Lorsqu'on place dans des flacons maintenus à température constante une quantité déterminée de sulfate de potassium dissous dans un poids connu d'eau, et qu'on ajoute du sulfate de plomb, on peut voir au microscope au bout de quelque temps qu'un sel parfaitement cristallisé, quoiqu'en cristaux très petits, a pris naissance. De plus si l'on recherche la teneur en sulfate de potassium de la solution, on constate qu'elle est inférieure à la teneur initiale.

Un sel double se forme donc par contact direct du sulfate de plomb avec une solution de sulfate de potassium.

Ce sel double, transparent au microscope, devient opaque dès qu'on l'humecte avec un peu d'eau : il est donc décomposable par l'eau.

Son champ d'existence est limité d'une part par la courbe de solubilité du sulfate de potassium. Diverses déterminations m'ont en effet montré que la solubilité de ce sel n'est pas sensiblement modifiée par la présence du sulfate double, ce qui se comprend aisément étant donné la solubilité presque nulle de ce composé.

Pour déterminer la limite inférieure du champ d'exis-

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIV, p. 490, 1878.

2. *Chemical News*, t. XCI, p. 494, 1905.

tence, j'ai opéré comme précédemment, en plaçant dans des flacons :

K^2SO^4		7 gr. environ
$PbSO^4$		20 gr. »
Eau		100 gr. »

Ces flacons étaient maintenus à température constante et fréquemment agités. L'équilibre s'établit très rapidement ; j'ai obtenu en effet à 50° :

Au bout de 4 heures	K^2S^4O	1,092 p.	100 de solution
Au bout de 2 jours et 1 nuit	»	1,085	»
Au bout de 5 jours et 5 nuits	»	1,094	»

Malgré cela, les flacons ont toujours été maintenus à température constante au moins pendant 5 jours et 5 nuits.

Le dosage du sulfate de potassium a été fait par simple évaporation ; nous verrons dans un instant que la quantité de sulfate de plomb en solution est presque négligeable.

Voici les quantités de sulfate de potassium que la solution doit au moins contenir pour que le sel double puisse exister :

Température	K^2SO^4 dans 100 parties de solution d'eau	
7°	0,562 0,563	0,57
17°	0,620 0,628	0,64
50°	1,095 1,094	1,11

Température	K ² SO ⁴ dans 100 parties de solution		dans 100 parties d'eau
75°	1,373		1,39
	1,363		
100°	1,695		1,72
	1,678		

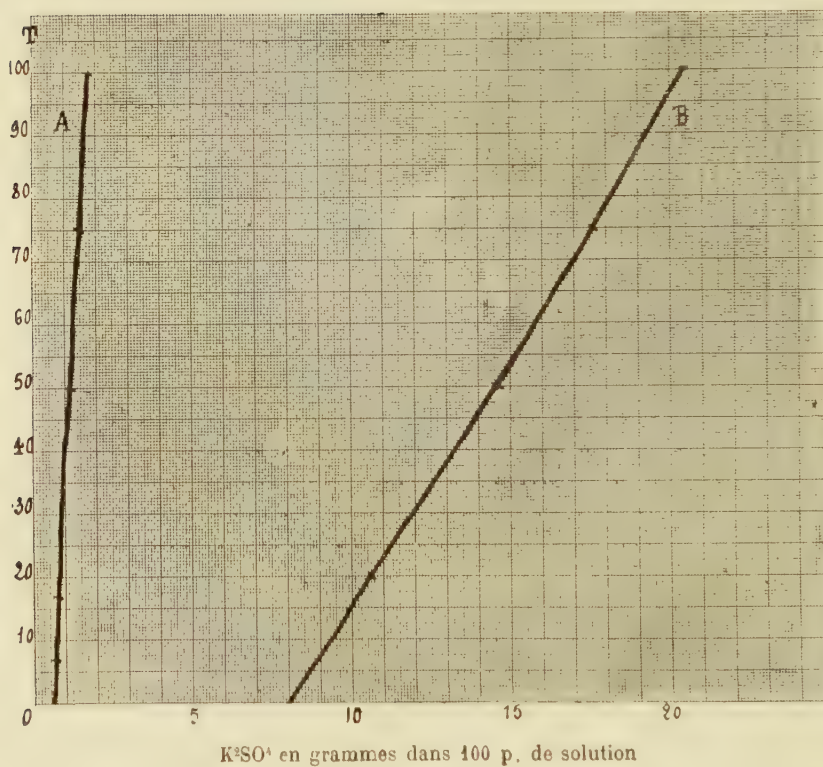


Fig. 8

Ces valeurs donnent la courbe A (fig. 8) en portant en abscisse les quantités de sulfate de potassium dans 100 parties de solution et en ordonnée les températures.

On voit que les points obtenus sont sensiblement en ligne droite.

J'ai tenté de doser le sulfate de plomb dissous en présence de sulfate de potassium. La seule méthode que je pouvais employer pour ce dosage était celle au chromate neutre de potassium. Je n'ai pu malheureusement effectuer cette recherche quantitative. En effet, lorsque le sulfate de potassium est en excès, la quantité de sulfate de plomb dissous est si faible que le chromate neutre ne donne même pas un louche, et lorsque le sulfate de plomb est au contraire en excès, le précipité obtenu est si faible que son poids est de l'ordre même des erreurs d'expériences. Je puis donc dire simplement que la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau, déjà très faible ($4,2 \times 10^{-3}$ 0/0) est encore diminuée par la présence de sulfate de potassium.

Composition du sel double. — Pour obtenir le sel double dans un état de pureté aussi grand que possible, j'ai mis en contact à la température ordinaire, en agitant assez fréquemment pendant plusieurs jours jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb ait disparu, ce dont on s'assurait au microscope, les quantités suivantes :

K_2SO_4		7 gr.
$PbSO_4$		10 gr.
Eau		100 gr.

En filtrant rapidement, puis comprimant fortement à la presse entre des doubles de papier filtre, j'ai obtenu un produit presque parfaitement pur, formé de cristaux microscopiques mais très nets. L'analyse en a été faite de la manière suivante :

Dosage du plomb. — 1° 1 gr. de sel double était mis

en digestion dans 50 gr. d'eau, quantité suffisante pour le décomposer totalement ; après lavage rapide, filtration et dessiccation, on détachait le résidu du filtre ; on incinérât celui-ci dans un creuset de porcelaine ; on mouillait les cendres de quelques gouttes d'acide azotique, puis on ajoutait une goutte d'acide sulfurique ; on introduisait alors dans le creuset le précipité qui avait été mis de côté et on chauffait progressivement au rouge.

2° 1 gr. de sel double était dissous dans de l'acide chlorhydrique. On chassait l'acide par évaporation, on reprenait par l'eau bouillante, puis traitait par un excès d'acide sulfurique. Après un repos prolongé, on filtrait et lavait le précipité à l'acide sulfurique dilué, et à l'alcool. On desséchait puis calcinait.

L'acide sulfurique était dosé au moyen du chlorure de baryum, le sel double étant dissous dans de l'acide chlorhydrique.

J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour
	—		PbSO ⁴ . K ² SO ⁴
Perte au rouge sombre 0/0	nulle		»
PbSO ⁴	63,1	63,7	63,52
SO ³	33,4	33,5	33,54

Ce sel répond donc bien à la formule PbSO⁴. K²SO⁴.

Quoique la courbe A ne laisse guère de doute à ce sujet, j'ai voulu m'assurer qu'aucun autre sel double de plomb et de potassium ne prenait naissance. Dans ce but, j'ai soumis à une ébullition prolongée (42 heures) le mélange suivant :

K ² SO ⁴		10 gr. environ
PbSO ⁴		30 gr. »
Eau		100 gr. »

La quantité de sulfate de potassium en solution fut alors trouvée de 1,70 0,0, valeur située sur la courbe précédemment obtenue. Aucun autre sel double de plomb et de potassium ne prend donc naissance dans ces conditions.

B. — Sulfate de plomb. Sulfate de sodium

Tous les essais que j'ai effectués en vue de faire combiner directement le sulfate de plomb avec le sulfate de sodium ont échoué. Dans la littérature, Ditte (1) seul indique qu'aucun sel double ne semble prendre naissance entre le sulfate de plomb et le sulfate de soude.

J'ai opéré systématiquement pour arriver à un résultat certain. Mais quelles que soient les quantités de sel mis en présence, quelle que soit la durée du contact et de l'agitation, aucun sel double ne s'est produit depuis la température ordinaire jusqu'à 100°.

Des expériences effectuées en amorçant avec du sulfate double de plomb et de potassium, ou avec de la glauberite $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ont donné les mêmes résultats négatifs.

Nous trouvons là un fait analogue à celui que nous avons vu pour le sulfate de strontium et le sulfate de sodium.

C. — Sulfate de plomb. Sulfate d'ammonium

Un sulfate double de plomb et d'ammonium a été obtenu pour la première fois par Wöhler et Litton (2) ;

1. *Annales de Chimie et de physique*, 5^e série, t. XIV, p. 490, 1878.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIII, p. 426, 1842.

ces auteurs constatèrent que si l'on dissout du sulfate de plomb dans une solution concentrée et chaude de sulfate d'ammoniaque, on obtient par refroidissement un sel double qui se dépose en petits cristaux. Ils attribuèrent à ce sel la formule $\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et le préparèrent en précipitant une solution médiocrement concentrée d'acétate de plomb par l'acide sulfurique étendu employé en excès, neutralisant l'acide par l'ammoniaque et chauffant presque jusqu'à l'ébullition. Ils constatèrent en outre que le sel double est décomposé par l'eau et que pour se former il exige une certaine quantité de sulfate d'ammonium.

Ditte (1), étudiant la réaction limitée : sulfate de plomb, chlorhydrate d'ammoniaque, dit : « les quantités de sulfate d'ammoniaque que l'eau doit renfermer pour ne pas décomposer le sel double sont 78 gr. 9 par litre à 13°, 99,8 à 70°.

J'ai effectué tout d'abord un grand nombre d'expériences en me basant sur les chiffres donnés par Ditte ; mais aucun sel double ne s'est formé tant que je me suis maintenu dans les limites données par cet auteur.

J'ai cherché alors systématiquement la limite inférieure du champ d'existence du sel double :

a. — 18°. — Durée de contact : 8 jours, 8 nuits ; agitation mécanique.

1^o Quantités initiales :

PbSO_4	20 gr. environ
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trouvé : 10 gr. 15 pour 100 gr. d'eau.	

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIV, p. 490, 1878.

2° Quantités initiales :

PbSO ⁴	20 gr. environ
(NH ⁴) ² SO ⁴	20 gr. »
Eau	100 gr. »
(NH ⁴) ² SO ⁴ trouvé : 13 gr. 88 pour 100 gr. d'eau.	

3° Quantités initiales :

PbSO ⁴	20 gr. environ
(NH ⁴) ² SO ⁴	30 gr. »
Eau	100 gr. »
(NH ⁴) ² SO ⁴ trouvé : 21 gr. 20 pour 100 gr. d'eau.	

b. — 50°. — Durée de contact : 10 jours, 10 nuits ;
agitation toutes les demi-heures.

1° Quantités initiales :

PbSO ⁴	20 gr. environ
(NH ⁴) ² SO ⁴	10 gr. »
Eau	100 gr. »
(NH ⁴) ² SO ⁴ trouvé : 9 gr. 85 pour 100 gr. d'eau.	

2° Quantités initiales :

PbSO ⁴	20 gr. environ
(NH ⁴) ² SO ⁴	20 gr. »
Eau	100 gr. »
(NH ⁴) ² SO ⁴ trouvé : 19 gr. 23 pour 100 gr. d'eau.	

3° Quantités initiales :

PbSO ⁴	20 gr. environ
(NH ⁴) ² SO ⁴	30 gr. »
Eau	100 gr. »
(NH ⁴) ² SO ⁴ trouvé : 21 gr. 32 pour 100 gr. d'eau.	

c. — 75°. — Durée de contact : 10 jours, 10 nuits :
agitation toutes les demi-heures.

1° Quantités initiales :

PbSO^4	20 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	10 gr. »
Eau	100 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé : 10 gr. 03 pour 100 gr. d'eau.	

2° Quantités initiales :

PbSO^4	20 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	20 gr. »
Eau	100 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé : 19 gr. 88 pour 100 gr. d'eau.	

3° Quantités initiales :

PbSO^4	20 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	30 gr. »
Eau	100 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé : 24 gr. 30 pour 100 gr. d'eau.	

4° Quantités initiales :

PbSO^4	20 gr. environ
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	40 gr. »
Eau	100 gr. »
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ trouvé : 31 gr. 38 pour 100 gr. d'eau.	

Ayant ainsi les valeurs approchées de la limite inférieure du champ d'existence du sel double, j'ai répété ces expériences avec les quantités convenables de sulfate d'ammoniaque. L'équilibre s'établit en général en moins d'un jour. A 75° par exemple, j'ai obtenu comme point limite au bout d'un jour de contact :

24,307 de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour 100 d'eau
et au bout de quinze jours de contact :

24,314 de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pour 100 d'eau.

Cependant le contact a été prolongé au minimum
6 jours et 6 nuits.

Les valeurs limites suivantes ont été trouvées :

Température	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans 100 parties de solution d'eau	
20°	12,17	13,86
	12,29	
50°	16,15	19,25
	16,10	
75°	19,52	24,31
	19,59	
100°	22,74	29,42
	22,55	

En portant $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en abscisse et la température en ordonnée, on obtient la courbe A (fig. 9).

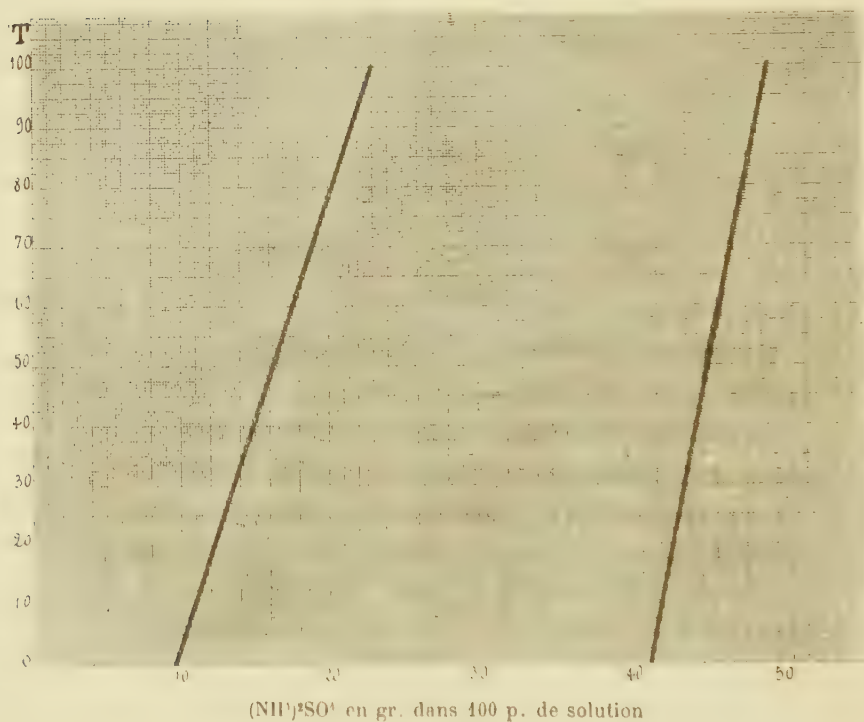
La solubilité du sulfate d'ammoniaque n'est sensiblement pas modifiée par la présence du sulfate double qui est très peu soluble en présence d'un excès de sulfate d'ammoniaque. Le champ d'existence du sulfate double de plomb et d'ammonium est donc limité d'une part par la courbe A et d'autre part par la courbe de solubilité du sulfate d'ammonium.

J'ai tenté de doser le plomb dans les solutions en équilibre. J'ai employé la méthode au chromate neutre de potasse. Lorsque le sulfate d'ammoniaque forme une des deux phases solides, j'ai obtenu seulement un lou-

che, même avec de grandes quantités de chromate et je n'ai pu effectuer le dosage dans ce cas.

Au contraire, lorsque le sulfate de plomb forme l'une des phases solides, j'ai obtenu les chiffres suivants :

Température	PbSO ₄ dans 100 p. de solution
20°	0,0068
50°	0,0109
75°	0,0130
100°	0,0172



(NH₄)₂SO₄ en gr. dans 100 p. de solution

Fig. 9

Ces valeurs ne sont malheureusement qu'approchées ; en présence d'un excès de sulfate de plomb, la liqueur

ne devient en effet jamais parfaitement limpide, quelle que soit la durée du repos.

Pour obtenir le sulfate double de plomb et d'ammonium dans un état de pureté aussi grand que possible, j'ai abandonné à la température ordinaire, pendant huit jours en agitant assez fréquemment, le mélange suivant :

PbSO_4		10 gr.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		15 gr.
Eau		50 gr.

Avant de séparer le liquide du sel double formé, je me suis assuré au microscope que tout le sulfate de plomb était bien transformé. Après filtration rapide, forte compression entre des doubles de papier filtre, le sel obtenu était maintenu longtemps à 50° pour le dessécher parfaitement. Une quantité pesée portée au rouge naissant éprouvait une perte de poids représentant le sulfate d'ammoniaque plus l'eau que pouvait contenir le sel.

Le poids de sulfate de plomb contenu dans un poids déterminé de sulfate double était obtenu en décomposant ce dernier par une quantité convenable d'eau ; le sulfate de plomb insoluble était séché, calciné et pesé.

Voici les résultats obtenus :

	Trouvé	Calculé pour $\text{PbSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Perte au rouge naissant 0/0	31,5	30,8
PbSO_4	69,0	69,1
SO_3	38,1	37,2
		36,7

Pour m'assurer qu'aucun autre sulfate double de plomb et d'ammonium ne prenait naissance, j'ai soumis à l'ébullition pendant 30 heures un mélange de :

PbSO^4	20 gr.
$(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$	35 gr.
Eau	100 gr.

La quantité de sulfate d'ammoniaque contenue dans 100 parties d'eau fut alors trouvée de 29,85, valeur correspondant bien à celles trouvées précédemment pour le sel double étudié. Un seul sulfate double de plomb et d'ammonium prend donc naissance dans les conditions où j'ai opéré et sa formule est $\text{PbSO}^4(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$, sans eau de cristallisation.

En résumé le sulfate de plomb donne en présence de l'eau, par simple contact, avec les sulfates de potassium et d'ammonium des sulfates doubles. Ces sulfates, dont j'ai déterminé le champ d'existence, ont une formule identique et ne possèdent pas d'eau de cristallisation. Le sodium, comme dans beaucoup de ses réactions, s'écarte complètement du potassium et de l'ammonium ; il ne donne pas de sulfate double avec le sulfate de plomb.

On voit qu'il y a une analogie très grande entre les sels doubles formés par le sulfate de strontium et ceux formés par le sulfate de plomb avec les sulfates alcalins. Comme pour le sulfate de strontium, les sels doubles du sulfate de plomb n'ont pas d'eau de cristallisation ; on n'obtient pas non plus de sel double avec le sulfate de soude. Le sulfate de strontium qui s'écarte nettement du sulfate de chaux, se rapproche donc beaucoup du sulfate de plomb.

CALORIMÉTRIE

Les déterminations analytiques précédentes qui ont permis d'établir le champ d'existence des sels doubles étudiés, devaient être soumises au contrôle de la théorie et je me proposais de vérifier si les valeurs obtenues concordaient avec celles que l'on pourrait calculer en partant des lois de la mécanique chimique.

M. H. Le Chatelier a en effet établi que la variation de solubilité d'un corps dans l'eau en fonction de la température était donnée par la formule

$$500 \frac{Ldt}{t^2} + \frac{i dc}{c} = 0$$

ou en intégrant

$$500 \int \frac{Ldt}{t^2} + i \log c = K$$

dans laquelle L représente la chaleur latente de réaction, t la température, c la concentration de la dissolution, définie par le rapport du nombre de molécules du corps considéré au nombre total des molécules des corps en présence, i étant un coefficient numérique qui dépend de la nature du corps dissous et du dissolvant.

Cette formule donne la chaleur latente si l'on connaît la valeur de i ainsi que la concentration de la solution.

Inversement supposons connue la chaleur latente L et appliquons la formule à deux systèmes formés l'un

par le sel double avec excès de l'un des sels simples, l'autre par le sel double avec excès de l'autre sel simple ou coexistence d'un autre sel double, à partir de la même température t . Nous aurons les relations suivantes :

$$(1) \quad 500 \frac{L dt}{t^2} + i \frac{dc}{c} = 0$$

$$(2) \quad 500 \frac{L' dt'}{t'^2} + i \frac{dc'}{c'} = 0$$

d'où en divisant membre à membre :

$$\frac{L}{L'} = \frac{\frac{dc}{dc'}}{\frac{dt}{dt'}}$$

c'est-à-dire que le rapport des chaleurs latentes de réaction fait connaître l'angle des tangentes en un point des courbes limitant le champ d'existence du sel considéré. Des applications de cette formule ont été faites à la décomposition par l'eau de sels doubles tels que PbI_2 , $2 \text{KI} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, formés par des sels assez solubles, mais rien ne semble avoir été tenté pour l'appliquer à des sels doubles très peu solubles.

Je n'ai eu à observer que de faibles variations de température. Pour cette raison, les erreurs que l'on peut commettre présentent une importance particulièrement grande. J'ai opéré avec le plus grand soin ; mais les causes d'erreur qui ne m'ont pas permis d'arriver à un résultat certain ne me paraissent pas, pour l'instant tout au moins, surmontables.

J'ai presque toujours employé une quantité de sel double de 15 gr., qui était projetée dans environ

1500 gr. d'eau. Dans ces conditions la décomposition du sel aurait dû être totale.

Les déterminations calorimétriques ont été faites avec le calorimètre de Berthelot et en suivant les indications contenues dans le *Traité de calorimétrie pratique* de ce savant. On commençait par effectuer une expérience avec les sels simples mélangés dans le même rapport qu'ils se trouvent dans le sel double ; puis on répétait l'expérience avec le sel double. Il était facile de déduire de là la chaleur de formation de ce dernier.

L'agitation était obtenue au moyen d'un agitateur mécanique mû par un moteur électrique. Malgré une agitation assez énergique, la décomposition du sel fut toujours très lente. Elle fut surtout toujours incomplète. En effet les cristaux de sel double même très finement pulvérisé, se recouvrent d'une gaine de sulfate peu soluble qui empêche la décomposition complète du sel double. Comme d'autre part les quantités de chaleur mesurées sont toujours très faibles, on conçoit que, dans ces conditions, les résultats que j'ai obtenus, n'aient pu servir de base à des calculs rigoureux. Le résultat des calculs est néanmoins dans la plupart des cas conforme à l'allure générale des courbes données par l'analyse.

J'ai effectué différents essais en vue d'augmenter la rapidité de décomposition du sel double, employant dans ce but d'autres liquides que l'eau : hyposulfite de soude, acide chlorhydrique, carbonate de soude ; mais la durée de la décomposition, d'ailleurs encore incomplète, a toujours dépassé 15 minutes.

Le tableau suivant indique, avec les poids de sel et d'eau employés, les variations de température observées et les quantités de chaleur mises en jeu dans la réaction,

ainsi que celles rapportées aux poids moléculaires. L'avant-dernière colonne contient la chaleur de formation des sels doubles, l'eau entrant en réaction restant à l'état liquide, et la dernière, la chaleur de formation des sels doubles, l'eau entrant en réaction étant prise à l'état solide.

Sels	Poids de sel employé	Poids d'eau	t observé	q petites calories	Poids moléculaire	Q grandes calories	Chaleur de formation du sel double	
							Eau liquide	Eau solide
$K^2SO^4 + CaSO^4 \cdot 2H^2O$	43 ^{gr}	4.548 ^{gr} 315	— 0° 488	— 283 ^{cal} 44	346,32	— 6 ^{cal} 6	+	2 ^{cal} 016
$CaSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot H^2O$	45	"	— 0 217	— 329 47	328,52	— 7 216	+	2 ^{cal} 016
$K^2SO^4 + 5(CaSO^4 \cdot 2H^2O)$	45	"	— 0 081	— 424 46	1.033,16	— 8 382	—	3 503
$5CaSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot H^2O$	44. 824	"	+ 0 008	+ 12 446	873,16	+ 0 715	—	
$(NH^4)_2SO^4 + CaSO^4 \cdot 2H^2O$	45	"	— 0 07	— 106 28	304,24	— 2 436	+	1 561
$CaSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot H^2O$	45	"	— 0 08	— 124 465	286,14	— 2 317	+	
$(NH^4)_2SO^4 + 2(CaSO^4 \cdot 2H^2O)$	45	"	— 0 047	— 71 36	476, 4	— 2 266	—	0 954
$2CaSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4$	45	"	+ 0 407	+ 462 46	404, 4	+ 4 38	—	
$(NH^4)_2SO^4 + 5(CaSO^4 \cdot 2H^2O)$	45	"	— 0 025	— 37 96	992,88	— 2 512	—	7 771
$5CaSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4 \cdot H^2O$	45	"	+ 0 03	+ 45 549	830,88	+ 2 317	—	
$2Na^2SO^4 + CaSO^4 \cdot 2H^2O$	45	"	+ 0 045	+ 68 32	456,48	+ 2 08	+	1 155
$CaSO^4 \cdot 2Na^2SO^4 \cdot 2H^2O$	45	"	+ 0 02	+ 30 36	456,48	+ 0 924	+	
$Na^2SO^4 + CaSO^4 \cdot 2H^2O$	45	"	+ 0 03	+ 45 549	314,32	+ 0 934	—	0 655
$CaSO^4 \cdot Na^2SO^4$	45	"	+ 0 41	+ 167 04	278,32	+ 3 099	—	
$K^2SO^4 + SrSO^4$	45	"	— 0 48	— 268 96	358,02	— 6 42	—	0 187
$SrSO^4 \cdot K^2SO^4$	45	"	— 0 472	— 261 45	358,02	— 6 253	—	
$(NH^4)_2SO^4 + SrSO^4$	45	"	— 0 06	— 91 099	315,74	— 1 917	+	1 279
$SrSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4$	45	"	— 0 40	— 454 83	315,74	— 3 496	+	
$K^2SO^4 + PbSO^4$	45	"	— 0 42	— 182 498	477,32	— 5 798	+	0 018
$PbSO^4 \cdot K^2SO^4$	42, 54	"	— 0 40	— 454 83	477,32	— 5 780	—	
$(NH^4)_2SO^4 + PbSO^4$	45	"	— 0 04	— 60 73	435,04	— 4 761	+	1 982
$PbSO^4 \cdot (NH^4)_2SO^4$	45	"	— 0 085	— 429 057	435,04	— 3 743	—	

DEUXIÈME PARTIE

SULFATE MERCUREUX

Aucune mention n'est faite dans les répertoires de chimie de sels doubles formés par le sulfate mercurieux et les sulfates alcalins. Le sulfate mercurieux, décomposable par l'eau dès la température ordinaire, semble avoir assez peu intéressé les chimistes. Les physiciens ont davantage étudié ce corps qui entre dans la constitution des piles étalons. La solubilité même de ce sel ne paraît avoir été déterminée qu'à la température ordinaire, et encore les nombres trouvés sont-ils assez peu concordants. Wright et Thomson (1) donnent $9,5 \times 10^{-4}$ molécules par litre à 18° ; Bugarszky (2), $7,8 \times 10^{-4}$ molécules par litre à cette même température. Enfin, d'après Drucker (3), cette solubilité serait de $11,71 \times 10^{-4}$ molécules par litre à 25° .

En premier lieu, j'ai déterminé cette solubilité aux différentes températures et, comme le sel est partiellement décomposé, j'ai également dosé la quantité d'acide

1. *The philosophical Magazine and Journal of Science* (5), t. XVII, p. 288, 1884; t. XIX, p. 1, 1885.

2. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XIV, p. 445, 1897.

3. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXVIII, p. 361, 1901.

sulfurique libre dans la liqueur en équilibre avec le sulfate mercurieux et ses produits de décomposition.

Le nombre de dosage de sulfate mercurieux que j'avais à effectuer étant assez considérable, j'ai utilisé une méthode volumétrique, plus rapide que la précipitation à l'état de chlorure et surtout que la méthode électrolytique.

Le procédé volumétrique que j'ai employé a été proposé et étudié par Randall (1). Il consiste à oxyder le sel mercurieux au moyen d'un excès d'une solution titrée de permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique, éliminer l'excès de permanganate par un léger excès d'une solution titrée de sulfate ferreux, et enfin détruire cet excès de sulfate ferreux par quelques gouttes de la solution de permanganate. Dans ces conditions, la fin de la réaction est parfaitement nette et l'oxydation du sel mercurieux complète. Les essais effectués par Randall sur du sulfate mercurieux et sur de l'azotate mercurieux montrent que les résultats ainsi obtenus sont à quelques dix-millièmes près identiques à ceux que l'on obtient par la méthode de précipitation par le chlorure de sodium.

Cette méthode présente en particulier sur la méthode électrolytique l'avantage de ne doser que le mercure qui se trouve à l'état mercurieux. Nous verrons dans un instant l'utilité de cette remarque.

La solution de permanganate employée doit être assez étendue, étant donné la faible solubilité du sulfate mercurieux. J'ai utilisé une solution d'environ $\frac{1}{20}$ normale.

L'acide sulfurique libre a été déterminé, après précipi-

1. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. LIII, p. 78, 1907.

tation du mercure par le chlorure de sodium et filtration soignée par une solution titrée de soude à chaud en employant comme indicateur la phtaleine du phénol.

J'ai obtenu les résultats suivants pour la solubilité du sulfate mercurieux dans l'eau aux différentes températures :

Température	Hg ² SO ⁴ dans 100 p. de solution	H ² SO ⁴ dans 100 p. de solution
16°3	0,055	0,008
	0,056	0,008
33°	0,060	0,018
	0,060	0,019
50°	0,065	0,037
	0,065	0,036
75°	0,074	0,063
	0,073	0,063
91°	0,084	0,071
	0,083	0,071
100°	0,092	0,071
	0,091	0,072

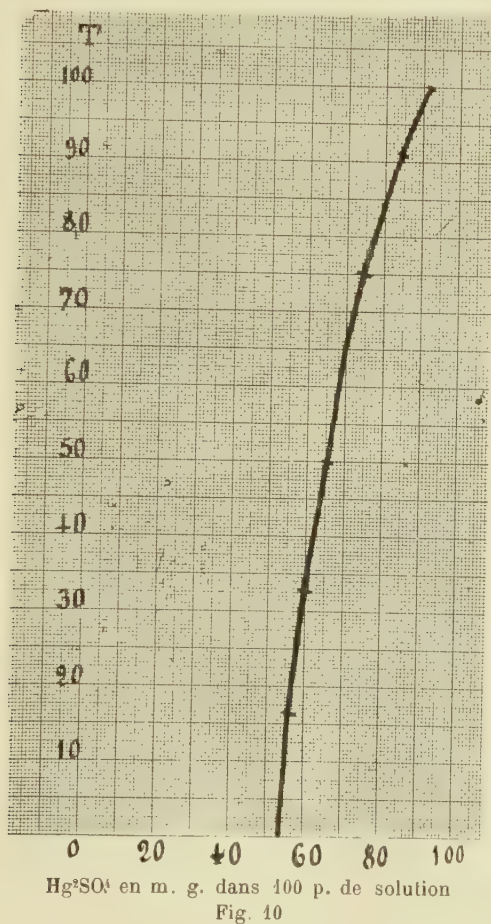
Ces chiffres sont représentés par les courbes ci-contre (fig. 10 et 11), obtenues en portant la température en ordonnée et Hg²SO⁴ ou H²SO⁴ en abscisse.

Il est à remarquer que la valeur indiquée par Drucker pour la solubilité du sulfate mercurieux dans l'eau à 25°, $11,71 \times 10^{-4}$ molécules par litre, soit 0 gr. 0580 0/0 vient précisément se placer sur cette courbe.

Quels sont maintenant les produits de la décomposition du sulfate mercurieux par l'eau ?

H. Rose (1) n'admet que la formation de sel mercurique et de mercure.

M. Gouy (2), étudiant la décomposition du sulfate



mercurieux par l'eau à la température ordinaire, considère qu'il y a formation d'un sel mercurieux basique

1. *Annalen der Physik und Chemie*. Poggendorff, t. LIII, p. 423, 1841.

2. *Comptes-Rendus*, t. CXXX, p. 1399, 1900.

entre 20° et 60°. Il n'admet la formation de sel mercurique qu'à l'ébullition. Le sulfate mercurieux basique serait une poudre jaune vert de formule $\text{Hg}^2\text{O} \cdot \text{Hg}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

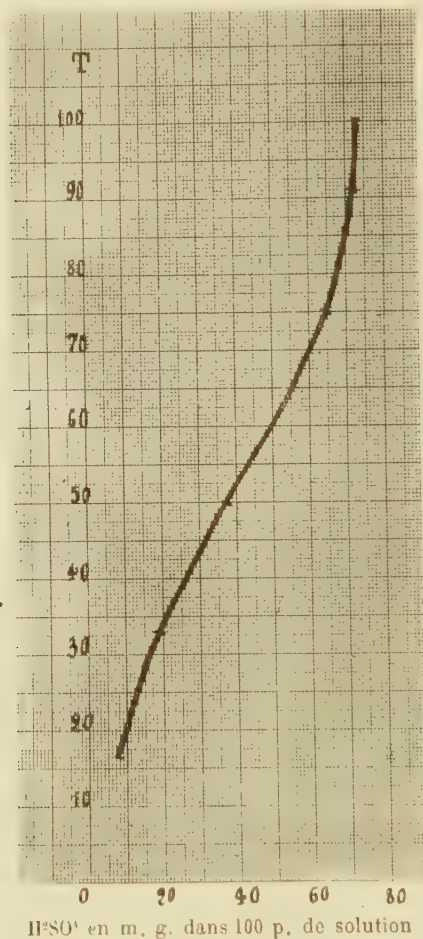
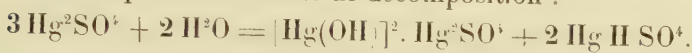


Fig. 11

Hulett (1) admet que la solution contient le sel acide HgHSO^4 , tandis que le produit solide de l'hydrolyse du

1. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIX, p. 483, 1904.

sulfate mercurieux serait du sel basique mercurieux et il donne l'équation suivante de décomposition :



Il remarque cependant que le résultat de ses analyses, ainsi d'ailleurs que celles de M. Gouy, n'offre pas une bonne concordance avec la formule $\text{Hg}^2\text{O}. \text{Hg}^2\text{SO}^4. \text{H}^2\text{O}$.

Il est à noter que les analyses de ces deux savants ont été effectuées par électrolyse, ce qui ne leur permettait pas de distinguer un sel mercurique d'un sel mercurieux.

J'ai tenté de résoudre cette question ; malheureusement la difficulté que l'on éprouve par suite de l'extrême division du métal à séparer le mercure du sel décomposé, difficulté que je n'ai pu surmonter, ne m'a pas permis d'arriver à un résultat définitif.

Je me suis d'abord rendu compte que, même à 50°, la décomposition du sulfate mercurieux s'effectue avec mise en liberté de mercure, tandis que la coloration jaune vert apparaît. De très petits globules de mercure sont parfaitement visibles au microscope, et, si la décomposition a lieu à 75°, ils le sont même à l'œil nu. La mise en liberté de mercure ne peut s'expliquer que par la formation d'un sel mercurique. Pour m'en rendre compte d'une façon plus certaine, j'ai placé du sulfate mercurieux bien blanc à 75° dans une solution de turbith minéral avec un peu de ce dernier sel solide. Je n'ai pas constaté alors de coloration verdâtre ; au microscope je n'ai vu aucune trace de mercure libre. Néanmoins je dois dire que la solution, neutre avant l'introduction de sulfate mercurieux, est devenue après très légèrement acide. En ce qui concerne la coloration jaune verdâtre, signalée par M. Gouy, j'ai pu me convaincre que cette colo-

ration n'était pas uniforme lorsque l'on regardait au microscope le produit de l'hydrolyse du sulfate mercurieux à la température ordinaire. D'autre part en broyant du mercure métallique avec du sulfate mercurique tribasique, j'ai obtenu, suivant les proportions, toute la gamme des colorations depuis le jaune jusqu'au vert foncé.

J'ai alors répété l'expérience de M. Gouy sur la décomposition du sulfate mercurieux par l'eau, mais en dosant le mercure par le permanganate. De cette façon je ne dosais que le sel mercurieux dissous, et au cas où il n'y aurait pas formation d'un sel mercurieux basique, je ne devais plus rien avoir lorsque tout le sulfate mercurieux serait décomposé par l'eau.

10 grammes environ de sulfate mercurieux ont été placés avec de l'eau dans un flacon de 2 litres, agité mécaniquement. Au bout d'un temps qui variait d'une dizaine d'heures à quatre jours, on séparait de la partie solide la solution que l'on remplaçait par de l'eau.

Dans la solution on dosait :

1° Le mercure à l'état mercurieux par la méthode au permanganate.

2° L'acide sulfurique libre par la soude après s'être débarrassé du mercure par le chlorure de sodium.

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants (température 17°5) :

Numéro des prélèvements	Hg ² SO ⁴ dans 100 p. de solution	H ² SO ⁴ dans 100 p. de solution
1	0,0362	0,0082
	0,0361	0,0078
2	0,0365	0,0085
	0,0362	0,0087

Numéro des prélèvements	Hg ² SO ³ dans 100 p. de solution	H ² SO ⁴ dans 100 p. de solution
5	0,0440 0,0434	0,0068 0,0066
8	0,0045 0,0055	0
9	0,0048 0,0049	0
10	0,0045 0,0049	0

On voit que j'arrive ainsi à une limite pour la solubilité du sel mercurieux, ce qui montre la formation d'un sel basique mercurieux, et, comme la teneur en acide sulfurique devient nulle, ce sel n'est pas décomposable par l'eau. J'ai analysé ce sel. J'ai obtenu des résultats voisins de ceux de M. Gouy. Mais il était manifeste au microscope que le sel obtenu renfermait un peu de mercure libre et je n'ai pu arriver à m'en débarrasser.

La décomposition du sulfate mercurieux par l'eau n'est donc pas aussi simple que l'on serait tenté de le croire. En effet, du fait qu'il y a mise en liberté de mercure, il doit y avoir formation de sulfate mercurique qui à son tour doit se décomposer partiellement en sulfate tribasique et acide libre.

Sulfate mercurieux. Sulfate de potassium.

Dans le but de rechercher si un ou plusieurs sels doubles prennent naissance par contact du sulfate mercurieux avec une solution de sulfate de potassium, j'ai

étudié la solubilité du sulfate mercurieux dans des solutions de sulfate alcalin de concentration croissante à différentes températures. Comme il y a aussi dans ces conditions décomposition limitée du sulfate mercurieux, j'ai également déterminé l'acide sulfurique libre.

Voici les résultats obtenus rapportés à 100 gr. de solution.

1° Température 15°

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
2,90	0,0473	0,0080
	0,0472	0,0073
5,70	0,0703	0,0093
	0,0695	0,0093
8,22	0,0912	0,0098
	0,0908	0,0102
8,77	0,0994	
	0,0993	
9,44	0,1080	0,0110
	0,1087	0,0114

2° Température 33°

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
2,94	0,0677	0,0250
	0,0681	0,0254
5,68	0,1015	0,0350
	0,1016	0,0357
8,30	0,1364	0,0441
	0,1360	0,0441

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
10,70	0,1724 0,1717	0,0438 0,0442
11,90	0,1902 0,1910	0,0420 0,0422

3° Température 50°

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
2,94	0,0908 0,0917	0,0711 0,0718
5,72	0,1399 0,1390	0,0983 0,0988
8,35	0,1852 0,1865	0,1170 0,1171
10,65	0,2292 0,2284	0,1298 0,1289
13,17	0,2814 0,2804	0,1368 0,1365
14,32	0,3132 0,3148	0,1357 0,1363

4° Température 75°

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
3,10	0,1344 0,1355	0,1684 0,1680
5,75	0,2120 0,2110	0,2135 0,2150

K^2SO^4	Hg^2SO^4	H^2SO^4 libre
8,50	0,2951	0,2514
	0,2960	0,2508
11,00	0,378	0,2624
	0,379	0,2616
13,20	0,461	0,2503
	0,460	0,2505
15,53	0,5528	0,2345
	0,5518	0,2340
17,30	0,644	0,2225
	0,644	0,2230

Ces chiffres donnent les courbes ci-contre (fig. 12 et 13) en portant en abscisse K^2SO^4 et en ordonnée Hg^2SO^4 ou H^2SO^4 . Les courbes relatives à Hg^2SO^4 ne présentent aucun changement de direction, aucun point anguleux : il n'y a donc pas formation de sel double.

Comme la question est extrêmement complexe, étant donné que le nombre de corps en présence est assez élevé : sulfate alcalin, sulfate mercurieux non décomposé, mercure, sulfate mercurique, sulfate mercurieux basique, sulfate mercurique basique, acide sulfurique, eau, et qu'un pareil système ne permet guère une représentation graphique simple, je n'ai pas poussé plus loin ces recherches.

Hg²SO₄ en c. g. dans 100 p. de solution

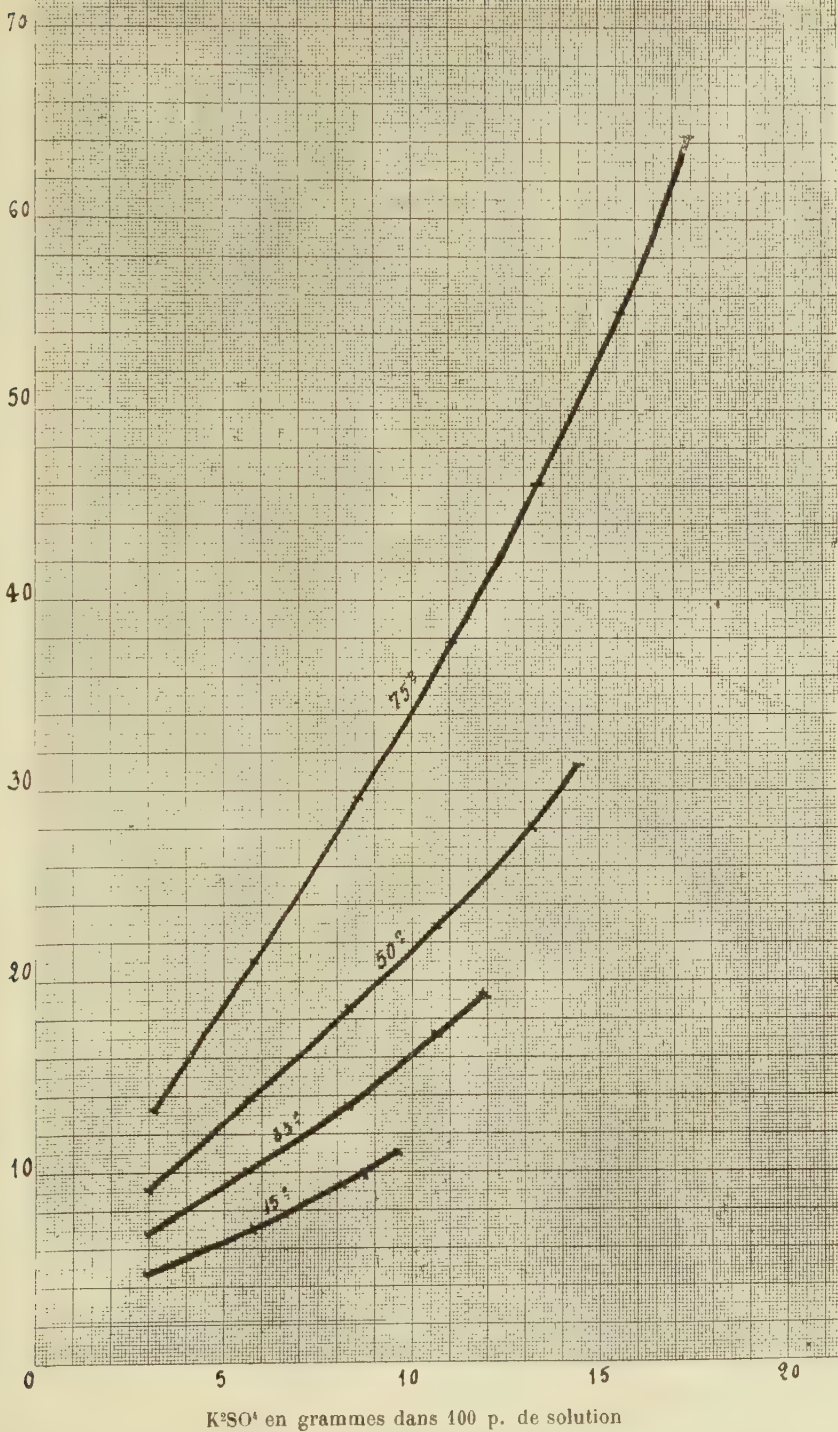


Fig. 12

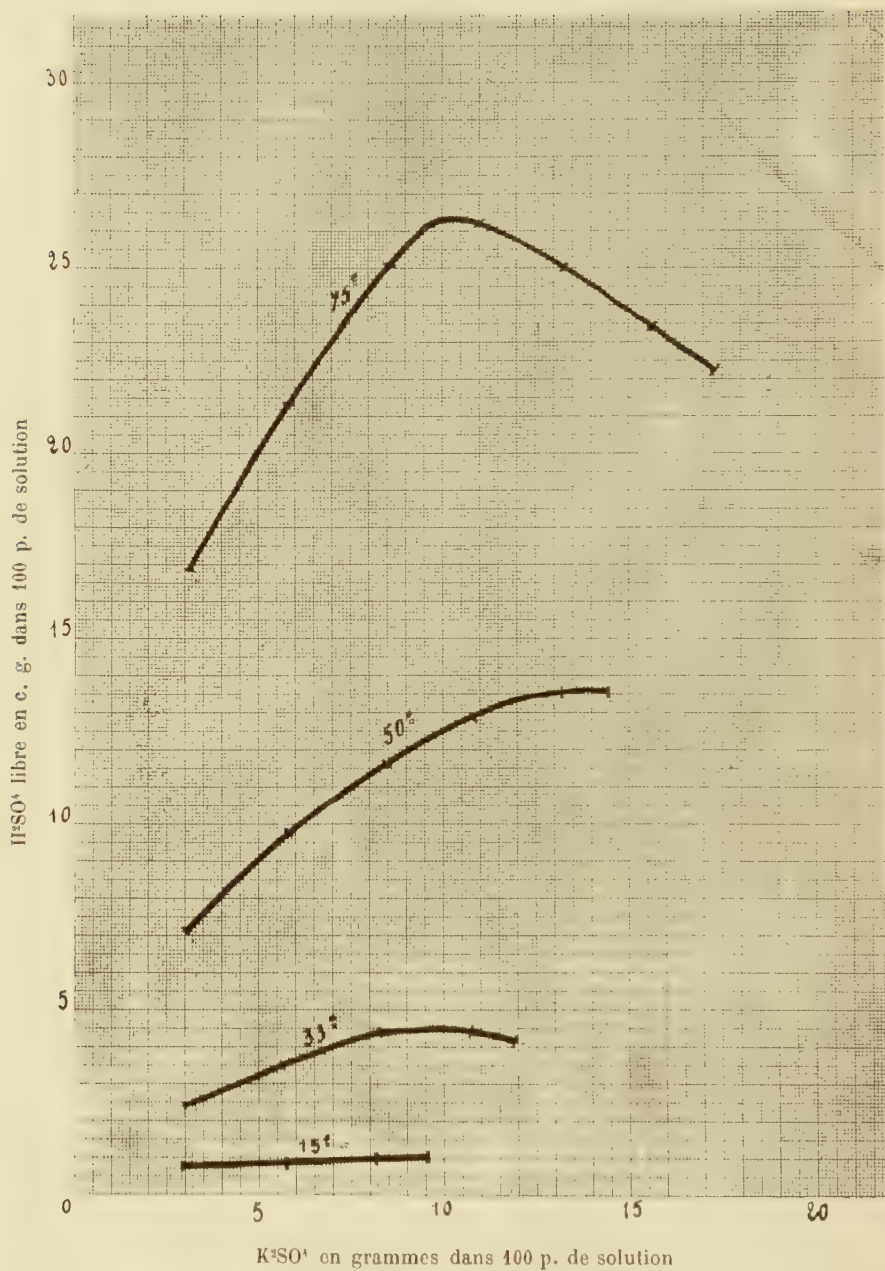


Fig. 13

SULFATE D'ARGENT

Les données sur le sulfate d'argent sont assez peu nombreuses. Je n'ai trouvé dans la littérature la mention d'aucun sel double formé par ce sulfate avec les sulfates alcalins ni de travaux ayant pour but d'en obtenir.

Les chiffres indiqués par les différents expérimentateurs pour la solubilité du sulfate d'argent dans l'eau sont eux-mêmes peu concordants :

D'après Wentzel, le sulfate d'argent se dissout dans 87 parties d'eau à la température ordinaire et dans 68,58 p. à 100°.

Wright et Thomson (1) indiquent $2,33 \times 10^{-2}$ molécules par litre à 18°, soit 0,727 pour 100.

Plus récemment Drucker (2) donne pour la température de 25° $2,57 \times 10^{-2}$ molécules par litre, soit 0,8018 pour 100, nombres sensiblement supérieurs aux précédents.

Enfin Euler (3) a trouvé pour la solubilité du sulfate d'argent à 17°, 0,7655 pour 100 gr. de solution.

J'ai repris ces déterminations. Le dosage de l'argent a été effectué par la méthode de Volhard (4) au moyen du sulfocyanure d'ammonium avec l'alun de fer et d'ammoniaque comme indicateur. Etant donné la solubilité rela-

1. *The Philosophical Magazine and Journal of Science* (5), t. XVII, p. 288; t. XIX, p. 1, 1885.

2. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXVIII, p. 361, 1901.

3. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIX, p. 314, 1904.

4. *Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig*, t. CXC, p. 1.

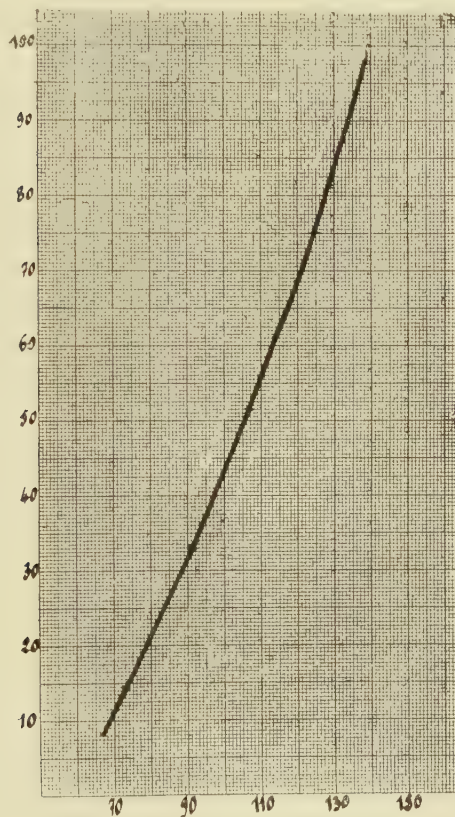
tivement faible du sulfate d'argent, j'ai toujours employé une solution à peu près décinormale, c'est-à-dire contenant environ 7 gr. de sulfocyanure par litre. Les prises d'essai variaient de 20 à 30 grammes. Dans la détermination de la solubilité, la réduction du sulfate d'argent était assez considérable à température élevée.

Le sulfate d'argent employé était préparé soit par dissolution d'argent pur dans l'acide sulfurique et précipitation par l'eau suivie de lavages à froid jusqu'à neutralité au tournesol, soit par précipitation d'une solution d'azotate d'argent par du sulfate de soude et lavages à l'eau tiède. Dans ces déterminations, j'ai pu constater qu'après un jour, en agitant toutes les demi-heures environ, l'équilibre était atteint ; néanmoins les corps ont été laissés en présence au moins trois jours sauf à 100°, température qui n'a été maintenu que 10 heures.

Solubilité du sulfate d'argent dans l'eau.

Température	Ag ² SO ⁴ dans 100 p. de solution
14°5	0,730 0,732
33°	0,909 0,910
51°5	1,062 1,067
75°	1,237 1,241
100°	1,393 1,385

Ces chiffres donnent la courbe ci-dessous (fig. 14), où la température est portée en ordonnée et les quantités de Ag^2SO^4 en abscisse.



Ag^2SO^4 en c. g. dans 100 p. de solution
Fig. 14

Il est à remarquer que le nombre indiqué par Euler à 17° (0,7655 p. 100 gr. de solution) se trouve sensiblement sur cette courbe.

A. — Sulfate d'argent. Sulfate de potassium.

Dans le but de me rendre compte si un ou plusieurs sels doubles prenaient naissance, j'ai étudié à différentes

températures la solubilité du sulfate d'argent dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante, la formation d'un sel double devant se marquer par un point anguleux dans les courbes obtenues, au moment où la concentration en sulfate de potassium serait suffisante pour qu'il y ait modification de la phase solide.

Cette solubilité n'a été étudiée que par Drucker (1) pour des concentrations assez faibles et pour une seule température, 25°. Ses résultats sont d'ailleurs les suivants en désignant par c les concentrations et L la solubilité en molécules par litre :

	c	L
$\frac{1}{2} \text{K}^+\text{SO}_4^-$	0,0200	$2.46.10^{-2}$
$\frac{1}{2} \text{K}^+\text{SO}_4^-$	0,0400	$2.36.10^{-2}$
$\frac{1}{2} \text{K}^+\text{SO}_4^-$	0,1000	$2.31.10^{-2}$
$\frac{1}{2} \text{K}^+\text{SO}_4^-$	0,2000	$2.32.10^{-2}$

J'ai obtenu les nombres suivants rapportés à 100 grammes de solution pour les différentes températures.

Dans toutes les déterminations effectuées pour les trois sulfates alcalins, le mélange est resté au minimum 10 jours à température constante, souvent 15 et 20 jours, avec agitation toutes les demi-heures environ. Le sulfate alcalin a été déterminé, comme il avait été fait précédemment, en évaporant une quantité pesée de

1. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXVIII, p. 361, 1901.

solution et retranchant du résultat le sulfate d'argent trouvé dans une autre portion de la liqueur.

1° Température 14°5

K^2SO_4	Ag^2SO_4
—	—
3,20	0,661
	0,661
5,65	0,733
	0,739
8,32	0,816
	0,818
9,30	0,851
	0,852

2° Température 33°

K^2SO_4	Ag^2SO_4
—	—
3,22	0,863
	0,865
5,62	0,940
	0,941
8,37	1,046
	1,044
10,41	1,117
	1,122
11,80	1,177
	1,177

3° Température 51°

K^2SO^4	Ag^2SO^4
—	—
3,20	1,023
	1,028
5,61	1,127
	1,132
8,40	1,247
	1,255
10,55	1,340
	1,345
13,16	1,450
	1,455
14,37	1,524
	1,529

4° Température 75°

K^2SO^4	Ag^2SO^4
—	—
3,12	1,273
	1,277
5,73	1,406
	1,398
8,43	1,554
	1,550
10,55	1,665
	1,667

K^2SO^1	Ag^2SO^1
<u>13,17</u>	<u>1,806</u>
	1,812
15,01	1,908
	1,910
17,06	2,021
	2,025

5° Température 100°

K^2SO^1	Ag^2SO^1
<u>3,23</u>	<u>1,488</u>
	1,486
5,60	1,675
	1,672
8,45	1,890
	1,891
11,30	2,115
	2,116
13,68	2,295
	2,292
15,07	2,410
	2,405
17,50	2,585
	2,588
18,58	2,677
	2,683

Ces résultats sont représentés par les courbes figure 15, obtenues en portant en abscisse K^2SO^4 et Ag^2SO^4 en ordonnée. Ces courbes sont sensiblement des droites. Il n'y a donc pas formation de sel double. Il est à remarquer que la solubilité du sulfate d'argent, augmente avec la concentration en sulfate de potassium, sauf pour de très faibles teneurs en ce dernier sel ; d'abord inférieure à ce qu'elle est dans l'eau pure, elle croît d'une façon continue et devient un peu supérieure à cette valeur. C'est un fait identique à celui qui a été observé par Cameron et Breazeale (voir fig. 2) dans l'étude de la solubilité du gypse à la température de 25° C. dans des solutions de sulfate de soude de concentration croissante, alors qu'aucun sel double ne prenait naissance.

B. — Sulfate d'argent. Sulfate de sodium.

Aucune expérience ne semble avoir été faite sur la solubilité du sulfate d'argent dans le sulfate de soude dissous. On sait que le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre et quelques recherches seulement ont été effectuées sur le mélange des sels fondus, sans qu'on ait néanmoins constaté la formation d'un composé défini. Dans le but de me rendre compte de l'existence ou de la non-existence d'un sulfate double, j'ai étudié la solubilité du sulfate d'argent dans des solutions de sulfate de sodium de concentration croissante à différentes températures.

Au-dessous de 33°, c'est-à-dire tant que le sulfate de soude est à l'état hydraté, la solubilité du sulfate d'argent croît proportionnellement à la concentration en sulfate de soude : la courbe figurative est sensiblement une droite. On obtient par exemple à 14°5.

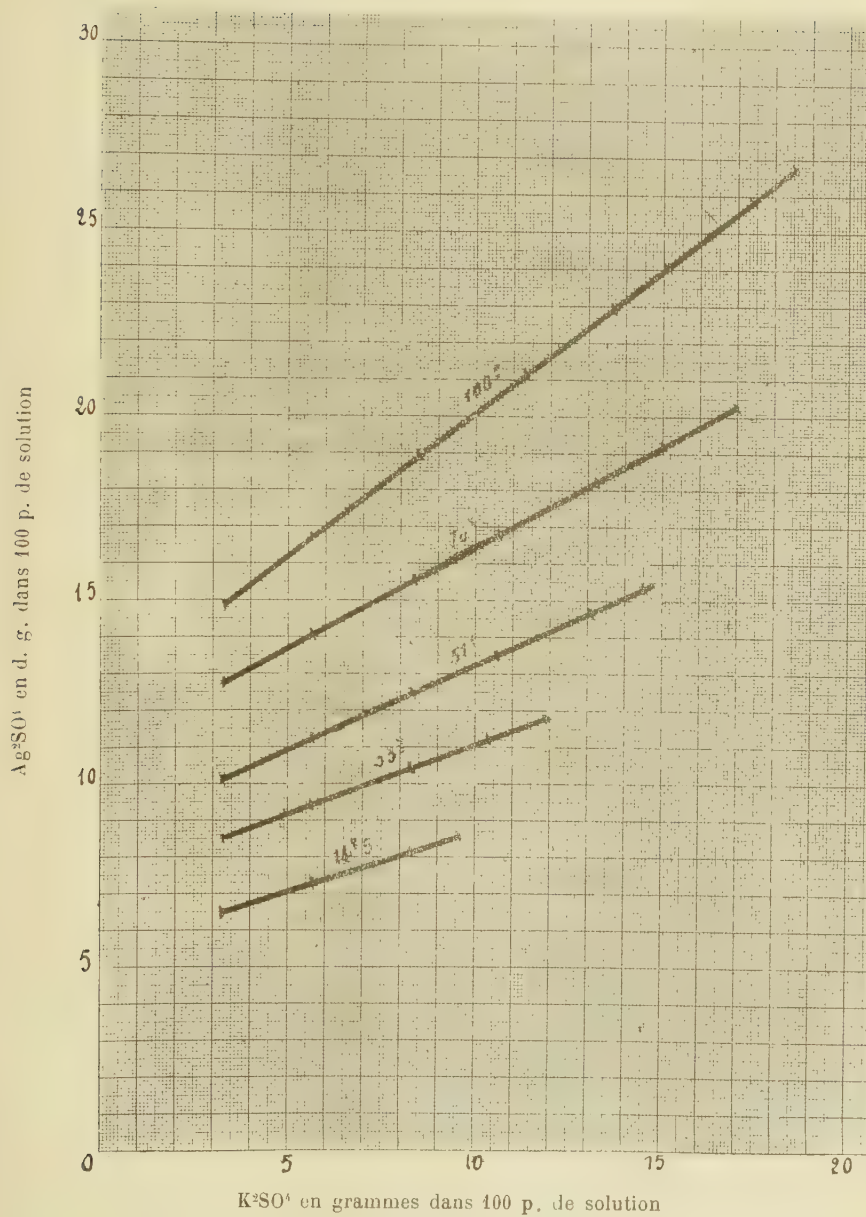


Fig. 15

Na_2SO_4 dans 100 p. d'eau	Ag_2SO_4 dans 100 p. d'eau
5,278	0,741
	0,712
10,103	0,904
	0,906
13,045	1,003
	1,001

Mais à partir de 33° , dès que le sulfate de soude est anhydre, il n'en est plus de même. Voici les chiffres obtenus aux différentes températures, rapportés à 100 parties d'eau.

1° Température 33°

Na_2SO_4	Ag_2SO_4
5,345	0,972
	0,970
10,056	1,150
	1,152
15,185	1,320
	1,324
20,093	1,448
	1,454
25,412	1,548
	1,550
29,556	1,570
	1,567

Na^2SO^4	Ag^2SO^4
34,732	1,549
	1,552
39,447	1,462
	1,466
44,693	1,199
	1,196
46,976	0,932
	0,930

2° Température 51°

Na^2SO^4	Ag^2SO^4
5,407	1,173
	1,170
10,116	1,379
	1,380
15,146	1,572
	1,567
20,247	1,705
	1,700
25,196	1,787
	1,791
29,230	1,802
	1,800
34,625	1,727
	1,731

Na_2SO_4	Ag_2SO_4
<u>39,302</u>	<u>1,540</u>
	1,541
42,914	1,188
	1,190
44,464	0,882
	0,881

3° Température 75°

Na_2SO_4	Ag_2SO_4
<u>5,368</u>	<u>1,458</u>
	1,463
9,813	1,697
	1,696
15,260	1,934
	1,940
19,978	2,075
	2,072
25,556	2,161
	2,163
29,662	2,138
	2,140
35,278	1,910
	1,908
38,944	1,603
	1,600

Na^2SO^4	Ag^2SO^4
41,365	1,156
	1,157

4° Température 100°

Na^2SO^4	Ag^2SO^4
5,336	1,651
	1,649
10,153	2,012
	2,008
15,532	2,312
	2,315
25,451	2,351
	2,349
29,714	2,260
	2,265
34,718	2,012
	2,014
38,635	1,687
	1,690
40,160	1,158
	1,162

Les courbes (fig. 16), obtenues en portant Na^2SO^4 en abscisse et Ag^2SO^4 en ordonnée, ont, comme on le voit, une forme très curieuse : elles présentent un maximum, mais pas de point anguleux ; il n'y a donc pas formation d'un sel double, et pourtant l'analyse du résidu solide

m'a montré la présence du sulfate de soude à côté du sulfate d'argent. La quantité de sulfate de soude dans la

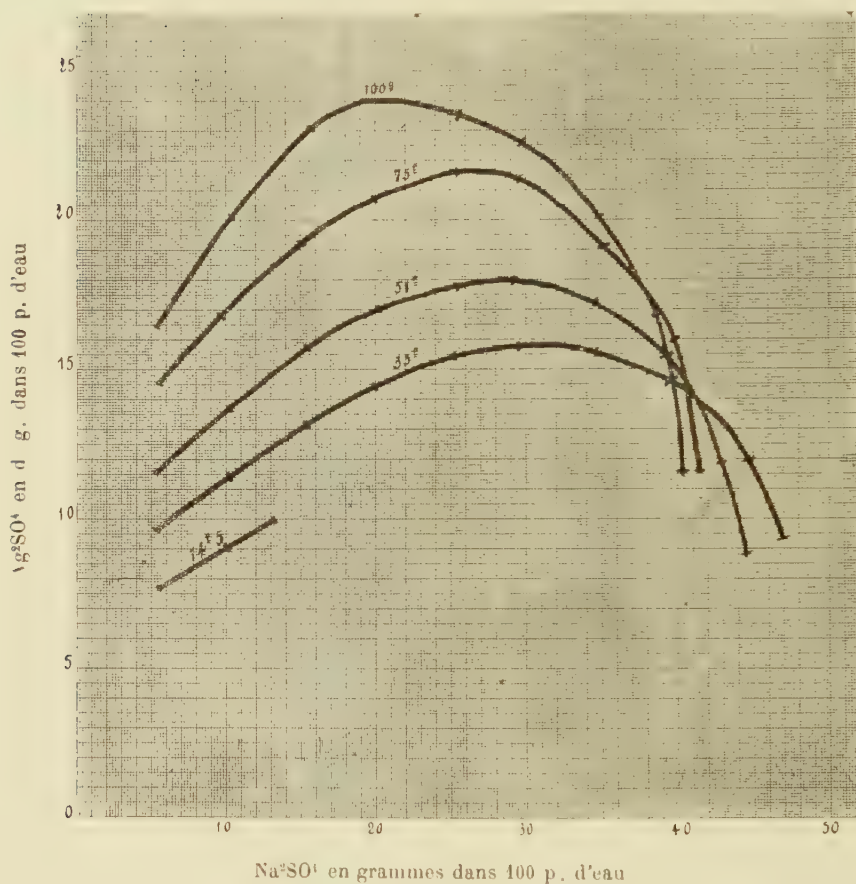


Fig. 16

partie solide augmente régulièrement avec la concentration en sulfate de soude de la solution : en un mot, il y a formation de cristaux mixtes, comme le montrent les résultats suivants d'analyse :

Température 75°

Sulfate de soude		
dans 100 p. d'eau	dans 100 p. de sel dissous	dans 100 p. de sel solide
14,90	88,58	3,63
19,16	90,33	6,90
23,22	91,56	11,34
28,07	92,85	17,81
32,93	94,22	24,82
36,08	95,12	36,45
39,38	96,26	50,22

Ces résultats ne sont qu'approchés ; en effet les cristaux mixtes obtenus ne sont pas rigoureusement homogènes, bien qu'on ait pris soin de broyer à plusieurs reprises le résidu solide. Dans ces conditions il est impossible de chercher à établir une relation mathématique entre la concentration en sulfate de soude dans la solution et dans les cristaux mixtes, relation qui d'ailleurs n'a même pas pu être établie dans des cas beaucoup plus simples où les deux sels isomorphes avaient des solubilités comparables.

Les courbes de solubilité présentent en outre la particularité assez curieuse de venir se couper sensiblement toutes en un même point, correspondant à une concentration en sulfate de soude d'environ 40 0/0. Donc dans les solutions contenant moins de 40 0/0 de sulfate de soude, la solubilité des cristaux mixtes croît quand la température s'élève ; pour une concentration en sulfate de soude supérieure à 40 0/0, elle décroît au contraire ; enfin pour une concentration en sulfate de soude de 40 0/0 environ, la solubilité est indépendante de la tem-

pérature. Cette particularité résulte de la différence de signe de la chaleur de dissolution du sulfate d'argent et du sulfate de soude. M. H. Le Chatelier a en effet montré que l'augmentation ou la diminution de la solubilité est en rapport direct avec le signe de l'effet thermique qui se produit au moment de la dissolution ; cette loi est tout à fait générale et on n'en connaît aucune exception. Le sulfate d'argent se dissout avec absorption de chaleur : sa solubilité croît avec la température. C'est exactement l'inverse pour le sulfate de sodium. On conçoit que certains des cristaux mixtes de ces deux sels pourront avoir une chaleur de dissolution nulle. C'est précisément ce qui arrive pour les cristaux mixtes en équilibre avec la solution à 40 0/0 environ de sulfate de soude. Ces cristaux présentent la composition suivante aux environs du point de rencontre des courbes :

Température	Na ² SO ⁴ dans 100 parties d'eau	de sel solide
33°	39,61	26,95
51°	39,07	34,68
75°	39,38	50,22

J'ai cherché à vérifier ce renversement du signe de la chaleur de dissolution. Etant donné la difficulté de faire des observations calorimétriques à des températures supérieures à la température ordinaire les résultats obtenus sont purement qualitatifs.

Dans un tube à essai A (fig. 17) de 3 cm. de diamètre se trouvait la solution de sulfate de soude de concentration convenable ; au moyen d'une bague en liège était fixé dans l'axe de ce premier tube un autre tube B de 1 cm. de diamètre environ dont la partie inférieure avait

été rendue aussi mince que possible et par suite très peu résistante. Dans ce tube B se trouvait le sulfate d'argent ;



Fig. 17.

une petite baguette de verre, passant à frottement doux dans le bouchon du tube B, permettait de briser le fond de ce tube. Un thermomètre placé dans A servait à observer les variations de température. On laissait l'appareil dans le thermostat à la température convenable pendant plusieurs heures, afin que le tout prenne une température rigoureusement uniforme. On brisait alors le tube B au moyen de la baguette de verre ; le sulfate d'argent tombait dans la solution de sulfate de soude et on avait soin d'agiter sans sortir du bain à température constante.

Aux températures de 33° et 31° , en me servant de solutions contenant 30 gr. et 45 gr. de sulfate de soude pour 100 d'eau, dans lesquelles on faisait tomber 3 à 4 gr. de sulfate d'argent, j'ai pu vérifier qualitativement le renversement du signe de la chaleur de dissolution. La variation de température n'était que de quelques dixièmes de degré, mais était cependant assez nette. A 33° , par l'addition de sulfate d'argent à la solution à 45 p. 100 de sulfate de soude, la température s'est élevée à $33^{\circ}3$ et $33^{\circ}4$; dans la solution à 30 p. 100, j'ai observé au contraire les températures de $32^{\circ}8$ et $32^{\circ}5$.

C. — Sulfate d'argent. Sulfate d'ammonium.

Il ne semble pas avoir été fait de recherches sur la solubilité du sulfate d'argent dans les solutions de sulfate d'ammoniaque. Peu de travaux d'ailleurs ont été effectués à ma connaissance sur la façon dont se comportent ces deux sels en présence. Hodgkinson et Bellairs (1) ont indiqué brièvement que l'argent métallique se dissout très aisément dans le sulfate d'ammonium fondu en déplaçant une quantité d'ammoniaque à peu près équivalente à l'argent dissous à l'état de sulfate. Ils ne semblent pas s'être préoccupés de rechercher si, dans ces conditions, un sulfate double prenait naissance, ou s'il y avait simplement diffusion du sulfate d'argent formé dans toute la masse.

Comme précédemment, pour rechercher si le sulfate d'argent formait avec le sulfate d'ammonium en solution un ou plusieurs complexes, j'ai étudié la solubilité du

1. *The chemical News and Journal of physical Science*, t. LXXI, p. 280, 1895.

sulfate d'argent à différentes températures dans des solutions de sulfate d'ammoniaque de concentration variable. Voici les résultats obtenus, les chiffres suivants se rapportant à 100 gr. de solution.

1° Température 16°5

$(\text{NH})^2\text{SO}^4$	Ag^2SO^4
8,96	0,889
	0,888
16,24	1,089
	1,092
22,30	1,217
	1,221
27,65	1,273
	1,278
32,02	1,298
	1,295
35,53	1,290
	1,290
39,47	1,252
	1,258
41,62	1,222
	1,220

2° Température 33°

$(\text{NH})^2\text{SO}^4$	Ag^2SO^4
8,85	1,101
	1,107

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
15,90	1,331
	1,340
22,22	1,500
	1,503
27,25	1,585
	1,580
30,80	1,619
	1,621
35,88	1,627
	1,624
39,46	1,600
	1,606
43,22	1,557
	1,564

3° Température 51°

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
8,90	1,362
	1,367
16,27	1,680
	1,682
22,43	1,887
	1,878
27,87	1,980
	1,987

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
32,10	2,061
	2,070
35,38	2,095
	2,089
39,03	2,082
	2,080
42,37	2,055
	2,050
45,05	2,026
	2,019

4° Température 75°

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
8,80	1,758
	1,765
15,23	2,155
	2,150
22,30	2,490
	2,498
28,25	2,734
	2,739
32,00	2,823
	2,829
35,82	2,889
	2,885

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
<u>39,09</u>	<u>2,920</u>
	2,921
41,16	2,929
	2,933
45,38	2,933
	2,926
46,46	2,902
	2,907

3° Température 100°

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
<u>9,23</u>	<u>2,221</u>
	2,228
15,00	2,626
	2,633
22,01	3,073
	3,063
27,00	3,323
	3,334
34,90	3,663
	3,663
38,70	3,772
	3,763
44,15	3,834
	3,848

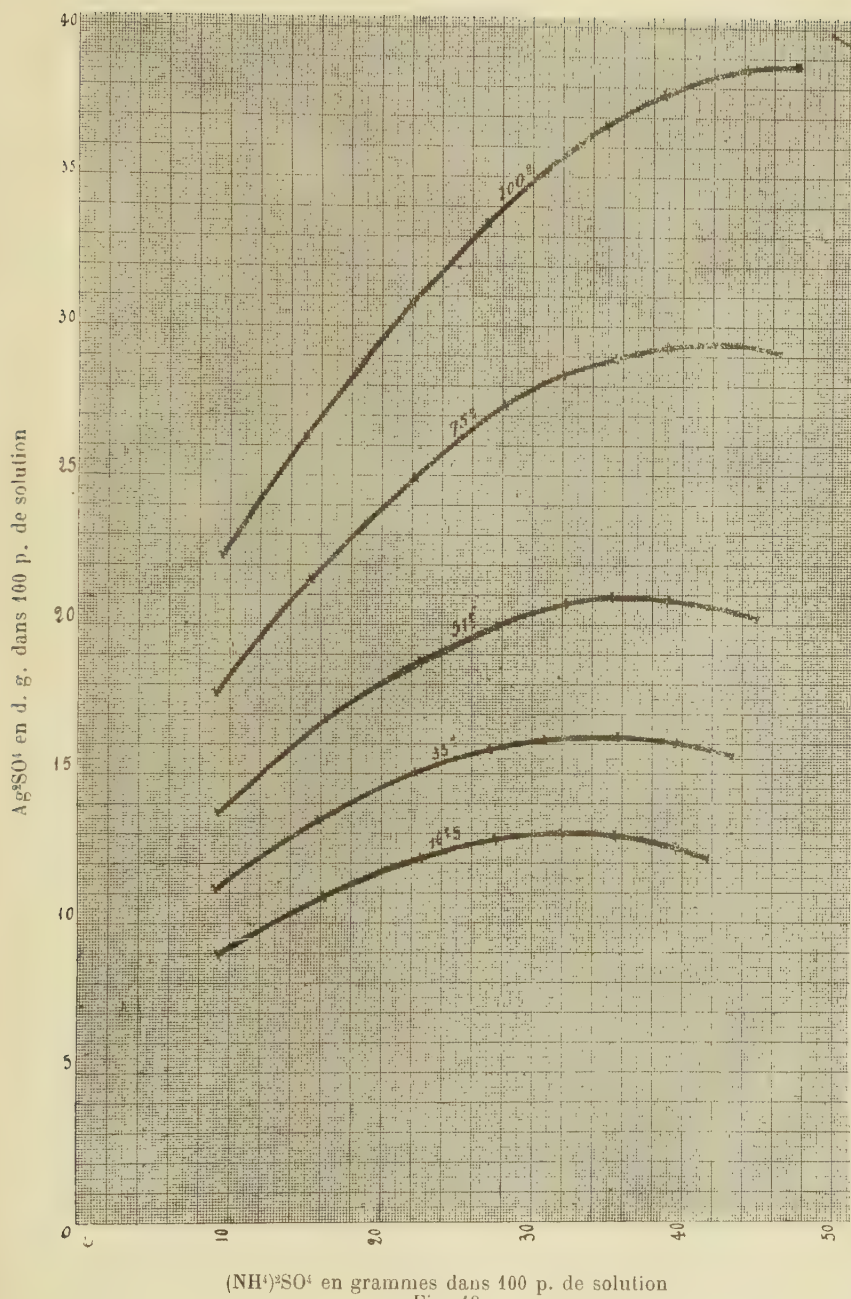


Fig. 48

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ag_2SO_4
47,63	3,867
	3,882

Ces résultats sont représentés par les courbes (fig. 18) obtenues en portant $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en abscisse et Ag_2SO_4 en ordonnée. Ces courbes qui n'offrent rien de remarquable n'indiquent pas la formation de sel double. Le résidu solide est constitué uniquement par du sulfate d'argent. Comme le sulfate de potassium, le sulfate d'ammonium ne forme avec le sulfate d'argent aucune combinaison.

Il est pourtant à remarquer l'action spéciale du sulfate d'ammonium sur les sulfates peu solubles que nous avons étudié jusqu'ici et que nous retrouvons encore avec le sulfate d'argent. action qui consiste à augmenter considérablement la solubilité de ces sulfates, tandis que le sulfate de potassium et le sulfate de sodium ont ou bien peu d'action, ou bien ont pour effet de diminuer cette solubilité.

SULFATE DE THORIUM

Le sulfate de thorium employé était l'hydrate à $9\text{ H}^2\text{O}$. Il m'a été fourni, ainsi que les sulfates de cérium et de lanthane par la maison Chenal et Douilhet, dans un grand état de pureté. J'ai régénéré le sulfate de thorium ayant servi, par la méthode usuelle, en précipitant le thorium à l'état d'oxyde par l'ammoniaque, lavant à plusieurs reprises, puis faisant une bouillie de la thorine ainsi obtenue et d'acide sulfurique. On chassait l'excès d'acide par chauffage, sans dépasser la température de 300° , afin de ne pas décomposer le sulfate de thorium.

Le sulfate de thorium anhydre, presque complètement débarrassé d'acide sulfurique, était bien pulvérisé et agité avec de l'eau glacée. Il s'y dissout en quantité assez considérable. On filtrait rapidement et on abandonnait la solution à la température ordinaire. Peu à peu l'hydrate à $9\text{ H}^2\text{O}$, beaucoup moins soluble que le sulfate anhydre, se précipitait en très beaux cristaux que l'on séparait de l'eau-mère et séchait entre des doubles de papier filtre.

A. — Sulfate de thorium. Sulfate de potassium.

On a décrit deux sulfates doubles de thorium et de potassium.

1° $\text{Th}(\text{SO}^4)^2 \cdot 2\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, obtenu pour la première

fois par Berzélius (1). Ce sel a fait l'objet d'une étude cristallographique de la part de Wyruboff (2). Berzélius le préparait soit en agitant avec une solution de sulfate de thorium du sulfate de potassium solide, soit en ajoutant à une solution de sulfate de thorium une solution saturée de sulfate de potassium, tant qu'il se produit un précipité. Il lui fut impossible de produire une combinaison de ces corps en une autre proportion; il constata en outre que le sel obtenu est complètement insoluble dans une solution saturée à froid de sulfate de potassium.

Rosenheim, Samter et Davidsohn (3) attribuent au sel double préparé dans des conditions identiques la formule $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{K}_2\text{SO}_4$, sans eau de cristallisation. J'ai pu aisément me rendre compte que le sel double obtenu par Berzélius perd son eau de cristallisation à une température inférieure à 100° ; il est probable que ces auteurs avaient desséché à cette température le produit obtenu.

2° Le second sel double est mentionné par Chydnus (4). Il ne semble pas avoir été reproduit depuis et les recherches que j'ai effectuées tendent à me faire penser que cet auteur n'a eu qu'un mélange entre les mains. Il lui attribue la formule $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et l'obtenait « en faisant digérer du sulfate de potasse solide à la température de 70° avec une solution de sulfate de thorium, lavant le précipité à l'eau froide, le dis-

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLIII, p. 5, 1830.

2. *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XXIV, p. 103, 1901.

3. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXXV, p. 424, 1903.

4. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXIX, p. 43, 1863.

solvant ensuite dans l'eau chaude et le laissant enfin déposer par refroidissement.

Pour mettre en évidence les sels doubles que le sulfate de thorium peut former avec le sulfate de potassium, j'ai étudié la solubilité du sulfate de thorium dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante. Pour cela, je plaçais dans une série de flacons les solutions de sulfate alcalin et j'ajoutais peu à peu du sulfate de thorium jusqu'à ce que l'on se trouve en présence d'une phase solide : sulfate de thorium ou sel double, en ayant soin d'agiter plusieurs heures entre chaque addition. A la température ordinaire, on agitait mécaniquement pendant une quinzaine de jours, bien que des analyses effectuées sur quelques flacons aient donné au bout de 2 jours, de 5 jours et de 15 jours les mêmes résultats. On constata un fait assez curieux : le sulfate de thorium se dissout d'abord en assez grande abondance dans les solutions de sulfate de potassium, puis, au bout de quelques instants on voit la liqueur se troubler et un précipité se former.

Les analyses ont été effectuées en précipitant le thorium par l'ammoniaque, et laissant en contact 12 à 15 heures. On recueillait alors le précipité gélatineux sur un filtre, lavait à l'eau froide et calcinait. Le thorium était ainsi pesé à l'état de thorine ThO_2 . On opérait sur des quantités de liqueur variant de 25 à 40 cc. Des expériences préliminaires m'avaient permis de me rendre compte que, avec le contact de 12 heures, cette méthode permettait de doser encore 0 gr. 003 de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ pour 100 cc. d'eau. J'ai d'ailleurs contrôlé les résultats obtenus, à plusieurs reprises, par la méthode de Wyruboff

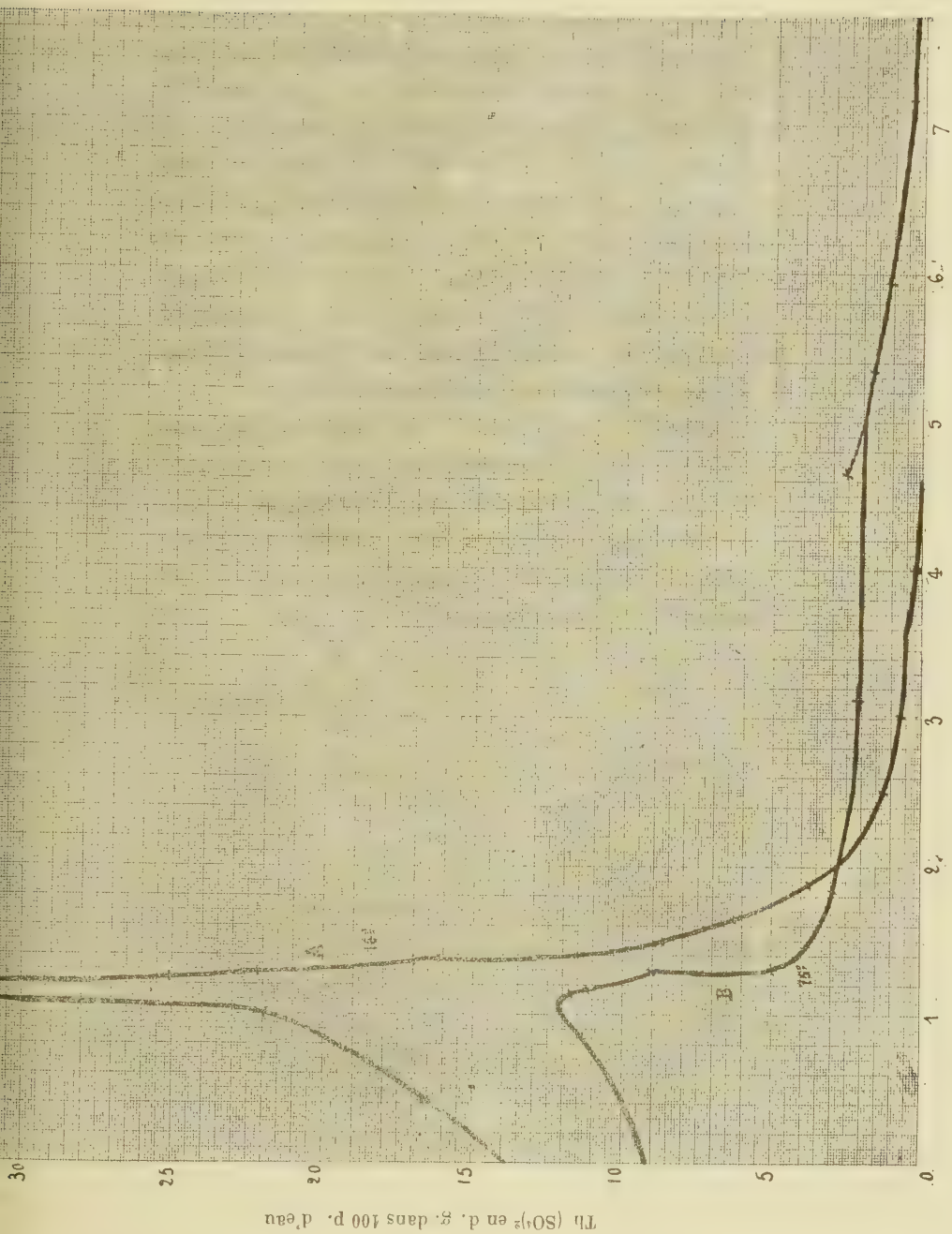
et Verneuil (1) en précipitant par l'eau oxygénée la liqueur maintenue à 60°.

J'ai obtenu à la température ordinaire (16°) les nombres suivants qui se rapportent à 100 parties d'eau :

K_2SO_4	$Th(SO_4)_2$
0,000	1,390
0,424	1,667
1,004	2,193
1,152	3,191
1,224	2,514
1,283	2,222
1,348	1,706
1,378	1,637
1,487	0,870
1,633	0,633
1,844	0,370
2,512	0,128
3,092	0,070
4,050	0,027
4,823	0,003

Ces résultats sont représentés graphiquement figure 19, courbe A; on a porté en abscisse K_2SO_4 en grammes dans 100 parties d'eau et en ordonnée $Th(SO_4)_2$ en décigrammes. L'allure de cette courbe est très curieuse : elle montre d'abord un accroissement considérable de solubilité du sulfate de thorium, puis une diminution extrêmement rapide, enfin une insolubilité complète. L'existence du maximum ne pouvait guère s'expliquer que par la présence d'un sel double, mais il était diffi-

1. *Comptes-rendus*, t. CXXVI, p. 340 ; t. CXXVII, p. 442, 1898.

Fig. 19. — K_2SO_4 en grammes dans 100 p. de solution

cile d'admettre qu'un sel double relativement soluble devienne presque complètement insoluble pour une variation très faible de la teneur en sulfate de potassium de la solution. Malheureusement la chute de solubilité est tellement grande qu'il est difficile de conclure d'une façon certaine par l'examen seul de la courbe à l'existence de plusieurs sels doubles. Aussi ai-je répété ces expériences en analysant chaque fois le précipité obtenu. Dans ces conditions j'ai pu m'assurer de l'existence de trois sulfates doubles parfaitement cristallisés, dont deux n'ont pas été jusqu'à maintenant décrits :

1° $\text{Th}(\text{SO}^4)^2, \text{K}^2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$. Ce sel prend naissance pour de très faibles concentrations en sulfate de potassium. Cette concentration ne peut être supérieure à 1,35 pour 100 d'eau. Il forme de fines aiguilles entrelacées et présente un aspect bien différent des deux autres sels doubles. J'ai obtenu à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Th}(\text{SO}^4)^2, \text{K}^2\text{SO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$
$\text{H}^2\text{O } 0/0$	10,85	10,73
ThO^2	39,5	39,44
SO^3	35,6	35,79

Dans ces analyses, la teneur en eau était donnée par la perte de poids éprouvée par le sel chauffé à une température comprise entre 200 et 250°. On obtenait la dissolution du sel double dans l'eau en chauffant et en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

2° $\text{Th}(\text{SO}^4)^2, 2\text{K}^2\text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$. C'est le sel double décrit par Berzélius. Il se présente sous la forme de petits cristaux tricliniques et prend naissance pour des

concentrations comprises entre 1,35 et 3,55 de sulfate de potassium pour 100 d'eau.

3° $\text{Th}(\text{SO}^4)_2 \cdot 3,5 \text{ K}^2\text{SO}^4$. Il forme des cristaux assez semblables au précédent, mais beaucoup plus petit. C'est ce sel qui prend naissance pour toutes les concentrations en sulfate de potassium supérieures à 3,5 pour 100 d'eau, et qui est complètement insoluble dans les solutions de sulfate de potassium de concentration supérieure à 4,5.

La présence d'eau de cristallisation n'a pu être constatée, même en chauffant au voisinage de la décomposition du sulfate de thorium, c'est-à-dire au rouge naissant. J'avais pensé en effet me trouver en présence d'un mélange du sel double précédent et d'un nouveau sel double. L'absence d'eau de cristallisation n'autorise pas cette hypothèse, et l'on pourrait seulement admettre qu'il y a mélange de deux sels doubles anhydres tous les deux et tous deux riches en sulfate de potassium. Néanmoins je n'ai pu arriver par aucun procédé à séparer en deux fractions le sel obtenu, qui semble très homogène au microscope. J'ai effectué de très nombreuses analyses de ce sel, obtenu soit ainsi qu'il a été dit, soit en mélangeant des solutions des sels simples, en me tenant dans les limites de concentration voulues. Les résultats ont toujours été très concordants :

ThO^2	23,75	25,80
SO^3	42,50	42,52

La formule indiquée $\text{Th}(\text{SO}^4)_2 \cdot 3,5 \text{ K}^2\text{SO}^4$ exige

ThO^2	23,59
SO^3	42,57

J'ai effectué des déterminations identiques à la température de 75° . On sait que, à partir de $55-60^{\circ}$, le sulfate de thorium est décomposé par l'eau. Il était intéressant de voir comment se comporteraient les sels doubles formés et on pouvait espérer aussi que d'autres composés prendraient naissance. J'ai obtenu à cette température les résultats suivants, rapportés à 100 parties d'eau :

K^2SO^4	$Th(SO^4)_2$
0,000	0,9248
0,865	1,137
1,167	1,173
1,172	1,121
1,270	0,907
1,296	0,495
1,852	0,297
3,117	0,201
4,659	0,256
5,348	0,170
5,932	0,123
7,177	0,031
9,706	0,022

Ces résultats donnent la courbe B (fig. 19).

L'analyse des précipités montre qu'il s'est formé les mêmes combinaisons qu'à froid, mais qu'elles sont partiellement décomposées, cela d'autant moins que la concentration en sulfate de potassium est plus grande. Le premier sulfate double $Th(SO^4)_2 \cdot K^2SO^4 \cdot 4H^2O$ est le plus décomposé : le maximum de solubilité du sulfate de thorium disparaît presque complètement. Pour étudier cette décomposition j'ai tenté de doser l'acide sulfu-

rique libre dans la solution. Malheureusement les alcalis précipitent la thorine et la phtaléine ne vire que lorsque toute la thorine est précipitée, et si l'on emploie l'hélianthine comme indicateur, il n'y a encore virage que lorsque toute la thorine est précipitée, parce que le sulfate de thorium se décompose en mettant de l'acide en liberté lorsque la solution tend à devenir neutre. J'ai par suite dû doser l'acide sulfurique total, puis la thorine ; en considérant toute la thorine comme étant à l'état de sulfate normal dans la solution, on obtenait l'acide sulfurique libre par différence. J'ai obtenu les chiffres suivants, rapportés à 100 parties d'eau :

K^2SO^4	H^2SO^4 libre
0,865	0,154
1,167	0,082
1,296	0,079
1,852	0,059
3,117	0,048
4,300	0,063
5,348	0,051
7,177	0,045
9,706	0,035

On voit que la décomposition est toujours relativement faible et que l'acide sulfurique libre varie avec les sulfates doubles qui prennent naissance.

Dans cette étude à 75°, un fait particulier est venu retenir mon attention : j'ai constaté que, dans les solutions agitées pourtant très fréquemment, l'équilibre ne s'établissait qu'avec une lenteur extrême.

J'ai par exemple obtenu les teneurs suivantes en sulfate de thorium avec une solution primitive contenant :

K_2SO_4	1 gr. 5
$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$	3 gr. 5
Eau.	100 gr.

$Th SO_4 \cdot 2$
dans 100 p. d'eau

Après 4 jours.	1,960
Après 8 jours.	1,658
Après 15 jours	1,215
Après 3 semaines	1,173

Il semblait difficile d'admettre que la décomposition des sels doubles formés put être aussi lente, et je me demandais s'il n'y avait pas une réaction secondaire. Dans le but d'éclaircir cette question, j'ai étudié la décomposition du sulfate de thorium seul par l'eau aux différentes températures, étude qui n'avait pas encore été faite d'une façon complète. Demarçay (1) avait pourtant signalé que le sulfate de thorium donne au contact de l'eau à chaud un sel d'aspect cotonneux ; ce sel se transformerait lui-même à 100° en un précipité pulvérulent auquel Demarçay attribuait la formule



J'ai constaté d'abord que la transformation du sulfate de thorium en sel cotonneux s'effectue avec mise en liberté d'acide. Les quantités d'acide sulfurique libre et de sulfate de thorium dans 100 parties de la solution en équilibre en présence de $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ et de sulfate cotonneux sont les suivantes aux différentes températures :

1. *Comptes-rendus*, t. XCVI, p. 1859, 1883.

Température	H^2SO^4	$\text{Th}(\text{SO}^4)^2$
60°	0,038	1,633
70°	0,116	1,138
80°	0,181	0,855
90°	0,252	0,622
100°	0,323	0,401

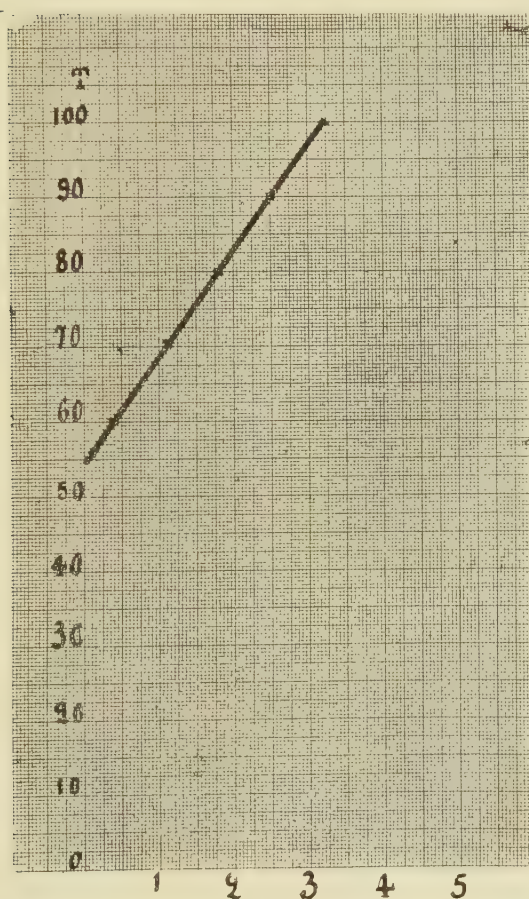


Fig. 20

La courbe (fig. 20) obtenue en portant en abscisse

H^2SO^4 et en ordonnée la température est sensiblement une droite et montre que la décomposition du sulfate de thorium par l'eau commence vers 55° .

Il est assez difficile d'obtenir ce sel cotonneux dans un état de pureté parfaite. On ne peut se rendre compte en effet à quel moment le sulfate de thorium est complètement décomposé par l'eau, ces deux sels ne présentant guère de différence au microscope; et d'autre part, si on laisse séjourner trop longtemps le sel cotonneux dans la dissolution, il se transforme en un autre sel basique parfaitement cristallisé. J'ai effectué un grand nombre d'analyses de ce sel cotonneux; j'ai trouvé des résultats concordants en mettant une quantité de sulfate de thorium suffisante pour être complètement décomposée par l'eau et en séparant le précipité au moment où l'on apercevait au microscope les premiers cristaux du second sel basique. J'ai trouvé en moyenne :

H^2O	13,6 0 0
ThO^2	65,7 »
SO^3	20,8 »

ce qui correspond assez bien à la formule



qui veut

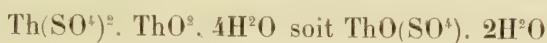
H^2O	13,55 0 0
ThO^2	66,37 »
SO^3	20,07 »

Au bout d'un certain temps, variable avec la température et la quantité de sulfate de thorium présent, mais toujours très lentement, le sel cotonneux se transforme,

ainsi que l'avait remarqué Demarçay en un sel bien cristallisé qui m'a donné à l'analyse :

H ² O	9,7 0/0
ThO ³	69,4 »
SO ³	21,0 »

Ce sel répond rigoureusement à la formule



qui exige :

H ² O	9,46 0/0
ThO ²	69,51 »
SO ³	21,02 »

Ce sel est très peu soluble dans l'eau (0,023 p. 100 à 100°).

Demarçay n'avait donc obtenu qu'un mélange de ce sel basique et de sulfate de thorium, et il ne pouvait en être autrement, étant données les proportions de sulfate de thorium et d'eau qu'il employait [1 partie de Th(SO⁴)² · 9H²O pour 15 p. d'eau], et la limite de décomposition indiquée ci-dessus.

Le sel cotonneux serait donc un hydrate instable. J'ai vérifié qu'à la température de 65° et à des températures supérieures, ce sel se transforme toujours en sel basique à 4H²O, si l'on poursuit l'expérience suffisamment longtemps, et que d'autre part la transformation du sulfate cotonneux basique en sulfate basique cristallisé à 4H²O ne fait pas varier sensiblement la teneur en acide sulfurique libre de la liqueur.

Et maintenant doit-on considérer ces deux sels comme de simples sels basiques et leur attribuer les formules Th(SO⁴)² · ThO² · 6H²O et Th(SO⁴)² · ThO² · 4H²O ou

adopter la théorie de MM. Wyruboff et Verneuil (1), qui n'admet pas l'existence de sels basiques, mais considère ces composés comme des sels d'oxyde condensé; la formule devrait être alors $\text{ThO}(\text{SO}^4) \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{ThO}(\text{SO}^4) \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Au point de vue uniquement expérimental, il ne m'a pas été possible de choisir entre ces deux manières de voir. Néanmoins on doit observer que l'interprétation de MM. Wyruboff et Verneuil n'envisage que des sels obtenus en partant d'un oxyde chauffé à des températures assez élevées, que l'on traite ultérieurement par un acide. Il n'en est pas ainsi dans le cas actuel. Je suis en présence d'un sel bien déterminé, le sulfate de thorium, que l'eau vient décomposer.

Un argument en faveur d'un sel basique pourrait peut-être être tiré de la teneur en eau de ces sels. On pourrait en effet considérer le premier comme résultant de l'union d'une molécule de sulfate de thorium à $4\text{H}^2\text{O}$ avec une molécule de thorine : $\text{Th}(\text{SO}^4)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O} + \text{Th}(\text{OH})^4$ et le second comme formé d'une molécule de sulfate de thorium à $2\text{H}^2\text{O}$ et d'une molécule de thorine : $\text{Th}(\text{SO}^4)^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O} + \text{Th}(\text{OH})^4$.

Le sulfate cotonneux ne serait pas métastable à toutes les températures; ses limites d'existence seraient sans doute restreintes, mais il serait stable entre 55° et une température inférieure à 65° . Au delà le sulfate de thorium à $4\text{H}^2\text{O}$ se transformerait en sulfate à $2\text{H}^2\text{O}$ et donnerait le second sel basique. La plus grave objection que l'on peut faire à cette manière de voir est que l'on n'a jamais pu encore parvenir à transformer $\text{Th}(\text{SO}^4)^2$.

1. *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 863, 1898 et t. CXXVIII, p. 173, 1899.

$4\text{H}^2\text{O}$ en $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ en présence d'eau à une température aussi basse. Roozeboom (1) qui a étudié avec grand soin la solubilité des différents hydrates du sulfate de thorium, admet qu'en présence de la solution l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ ne se forme qu'à environ 100° , en se décomposant partiellement, et il ne l'a obtenu à l'état de pureté qu'en soumettant à une température d'environ 100° les hydrates contenant $9\text{H}^2\text{O}$ ou $4\text{H}^2\text{O}$. Il ne semble pourtant pas impossible qu'en présence des produits de sa décomposition, d'acide sulfurique libre en particulier, la formation de l'hydrate à $2\text{H}^2\text{O}$ par déshydratation du sulfate à $4\text{H}^2\text{O}$ s'effectue à une température beaucoup plus basse.

Par suite de la complication provenant de la décomposition du sulfate de thorium par l'eau à chaud et de la formation très lente de sels basiques, je n'ai étudié dans ce qui suit que les sels doubles prenant naissance à la température ordinaire.

1. *Archives néerlandaises*, t. XXIV, p. 233, 1891.

CRYOSCOPIE. CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE

Il était intéressant de voir si la cryoscopie et la mesure des conductibilités électriques conduiraient à des résultats concordant avec la mesure des solubilités. Si l'accroissement considérable de la solubilité du sulfate de thorium en présence de faibles quantités de sulfate de potassium, était dû à la formation d'un sel double stable en solution, les mesures physico-chimiques devaient en rendre compte sans que le doute fut permis.

D'autre part, aucune mesure ne paraît avoir été faite ni sur le point de congélation, ni sur la conductibilité électrique de solutions pures de sulfate de thorium. Or étant donné le poids moléculaire considérable de ce corps (424,5) et la tétravalence du thorium, on pouvait se demander s'il obéissait aux lois énoncées par Raoult et par M. Bouty, lois qui n'ont été vérifiées que pour des éléments mono-, bi- ou trivalents.

I. — Sulfate de thorium pur.

1° *Cryoscopie.*

Loi de Raoult (1) : « L'abaissement moléculaire d'un sel à acide fort, monobasique ou bibasique, dissous dans

1. RAOULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série. t. IV, 1885 ; t. VIII, 1886. *Sur les progrès de la cryoscopie* (1889), p. 32.

l'eau, est la somme des abaissements moléculaires de ses ions, c'est-à-dire des radicaux électropositifs et électronégatifs dont la théorie électrochimique y suppose l'existence. »

Pour les radicaux électronégatifs di-atomiques (SO^4) l'abaissement moléculaire partiel a pour valeur 9.

Raoult n'a pas indiqué quel serait l'abaissement moléculaire partiel des radicaux électropositifs tétratomiques. Mais il est facile de le déduire des abaissements moléculaires partiels indiqués pour les ions mono-, di- et triatomiques. On obtient la valeur 4.

L'abaissement moléculaire réel du sulfate de thorium dissous dans l'eau serait donc théoriquement :

$$4 + 9 \times 2 = 22.$$

Voyons ce que donne l'expérience. L'appareil employé était très simple et avait été construit suivant les données de Raoult (1). Il se composait d'une éprouvette en verre mince de 4 cm. de diamètre, servant de vase cryoscopique, maintenue au moyen d'une bague en caoutchouc dans une éprouvette à pied placée dans le mélange réfrigérant contenu dans un cristalliseur de grande dimension, qui était lui-même placé dans une enceinte mauvaise conductrice (feutre, sciure de bois). Le refroidissement qui n'avait pas besoin d'être considérable, le point de congélation des solutions étant peu inférieur à 0° , était obtenu par de la glace pilée que l'on arrosait avec une solution saturée de chlorure de sodium. On a toujours effectué plusieurs déterminations avec la même solution. Le thermomètre divisé en 50° de degré permettait d'apprécier facilement à la loupe le 100° de degré.

1. *Sur les progrès de la cryoscopie* (1889), p. 14.

Le sulfate de thorium étant relativement peu soluble dans l'eau (1,390 pour 100 à la température ordinaire), on ne peut malheureusement pas opérer sur des solutions de concentration très variable. J'ai employé deux solutions différentes :

La première contenait 1 gr. 5 de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pour 100 gr. d'eau, soit 1 gr. 085 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$;

La deuxième contenait 1 gr. de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ soit 0 gr. 723 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ pour 100 gr. d'eau.

Le zéro du thermomètre étant vérifié, la première solution s'est congelée à $-0^{\circ}06$, la deuxième à $-0^{\circ}04$, l'erreur de lecture étant inférieure à $0^{\circ}01$. Calculons d'après cela l'abaissement moléculaire,

$$T = M \frac{C}{P}$$

M poids moléculaire de la substance,

C abaissement du point de congélation de la dissolution,

P poids de substance dissoute dans 100 gr. de dissolvant.

1^{re} solution :

$$T = 424,5 \times \frac{0,06}{1,085} = 23$$

2^e solution :

$$T = 424,5 \times \frac{0,04}{0,723} = 23$$

La concordance est excellente entre ces valeurs et celle donnée par la théorie (22).

2^o Conductibilité électrique.

La mesure de la conductibilité électrique des solutions présentait un grand intérêt, en ce sens que l'on pouvait se demander si, avec une molécule aussi lourde que

celle du sulfate de thorium, la loi des équivalents de M. Bouty serait vérifiée. D'après cette loi, le rapport des résistances moléculaires de deux solutions salines de même concentration atomique, c'est-à-dire contenant le même nombre m d'équivalents de sel par litre, tend vers la limite 1, à mesure que m tend vers zéro.

On devait d'ailleurs s'attendre à ce que les solutions de sulfate de thorium présentent à concentration équivalente une résistance beaucoup plus grande que des solutions de sels de métaux monovalents (KCl), la résistance augmentant considérablement avec la valence et

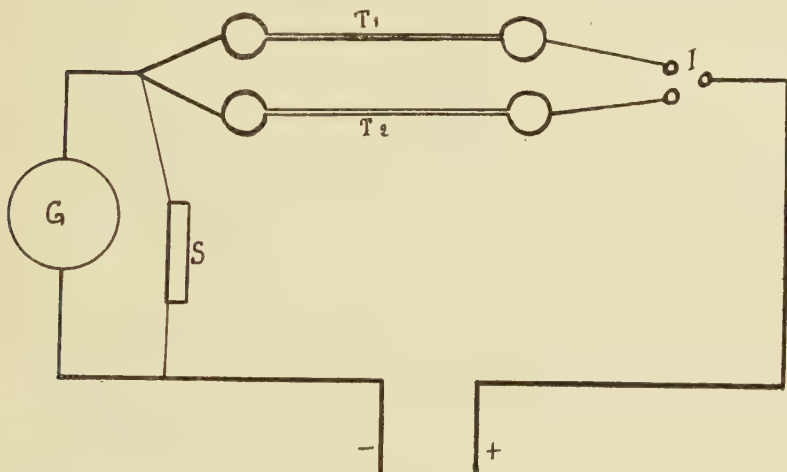


Fig. 21

le poids de la molécule, conformément à la théorie de la mobilité des ions.

La résistance des solutions a été mesurée par une méthode d'une grande simplicité que M. R. Dubrisay a décrite en détails récemment (1), et dont il a étudié les limites d'exactitude d'après les indications de M. H. Le

1. R. DUBRISAY. *Thèse de Doctorat* (1910), p. 53 et suiv.

Châtelier. Deux tubes capillaires T_1 et T_2 (fig. 21) sont destinés à recevoir les solutions. Un interrupteur I permet de faire passer dans l'un ou l'autre de ces tubes le courant provenant du secteur. Un shunt S n'envoie dans le galvanomètre G très sensible qu'une portion convenable du courant.

Tout d'abord les deux tubes T_1 et T_2 sont remplis de la solution type de résistivité ρ . Les courants qui passent dans le circuit en traversant d'abord l'un des tubes, puis l'autre, sont respectivement égaux à :

$$i_1 = \frac{E}{K_1 \rho}$$

$$i_2 = \frac{E}{K_2 \rho}$$

E désignant le voltage du secteur au moment des mesures, K_1 et K_2 étant des coefficients dépendant uniquement des longueurs et des sections des deux tubes.

Divisant membre à membre, on a :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{K_2}{K_1}$$

Le rapport $\frac{i_1}{i_2}$ est donné par le galvanomètre.

En effectuant une mesure identique avec la solution type dans le tube T_1 et la solution dont on veut mesurer la conductibilité dans le tube T_2 , on a :

$$i'_1 = \frac{E'}{K_1 \rho}$$

$$i'_2 = \frac{E'}{K_2 \rho'}$$

D'où :

$$\frac{i'_1}{i'_2} = \frac{K_2}{K_1} \times \frac{\rho'}{\rho}$$

Le rapport $\frac{i'_1}{i'_2}$ est encore donné par le galvanomètre

l'expérience précédente a donné $\frac{K_2}{K_1}$; on peut donc calculer la valeur $\frac{\rho'}{\rho}$. J'ai employé des solutions de sulfate de thorium contenant 0,1, 0,01 et 0,001 équivalents par litre de solution. La première était obtenue en dissolvant 10 gr. 61 de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ dans de l'eau et complétant à un litre, les deux autres étaient préparées volumétriquement à partir de la première. J'ai comparé ces solutions à des solutions équivalentes de chlorure de potassium, c'est-à-dire dont la première contenait par suite 7 gr. 45 KCl par litre. La résistance des solutions de chlorure de potassium étant égale à 1, celle des solutions de sulfate de thorium est :

concentration	résistance
0,1 équivalent par litre.	8,33
0,01 »	3,16
0,001 »	1,26

La température était de 20°7.

Ces résultats sont tout à fait conformes aux prévisions. Le thorium, tétravalent, ayant un poids atomique considérable, la résistance, à équivalents égaux, est beaucoup plus grande que pour le chlorure de potassium, mais la loi des équivalents de M. Bouty est vérifiée : le rapport des résistances moléculaires tend bien vers l'unité ; mais elle ne s'applique ici que pour une concentration inférieure à 0,001 équivalent par litre.

II. — Sulfate de thorium en présence de sulfate de potassium.

Nous avons vu que la solubilité du sulfate de thorium, dans des solutions de sulfate de potassium de concentra-

tion croissante, après avoir passé par un maximum, arrivait très rapidement à être nulle. Il était par suite impossible de faire varier dans des limites assez larges la concentration en sulfate de potassium dans les recherches de cryoscopie et de conductibilité.

1° Conductibilité électrique.

Deux séries de mesures ont été faites, l'une en faisant varier la quantité de sulfate de potassium dissous, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ restant constant, l'autre en faisant varier le sulfate de thorium dissous, K_2SO_4 restant constant.

a. — $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ reste constant. On compare les solutions avec une solution type contenant 0 gr. 30 de sulfate de potassium dans 100 gr. d'eau (plus faible concentration employée) dont par suite la résistance est prise égale à 1.

K_2SO_4 dans 100 p. d'eau	Pas de sulfate de thorium	Résistance $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. 9 H_2O dissous = 0 gr. 4.
0,30	1	0,994
0,60	0,540	0,538
1,00	0,342	0,342
1,30	0,268	0,269
1,70	0,211	0,209
2,00	0,188	0,186
3,00	0,133	0,131

b. — K_2SO_4 reste constant et égal à 1 gr. dans 100 gr. d'eau. On compare les solutions avec une solution type contenant 1 gr. de sulfate de potassium dans 100 gr. d'eau et dont par suite la résistance égale 1.

Th(SO ₄) ₂ . 9H ₂ O dans 100 p. d'eau.	Résistance
—	—
0,2	0,998
0,4	1,004
0,6	0,999
0,8	0,999
1,0	1,014
1,2	1,009
1,4	1,009
1,6	1,009
1,8	1,008
2,0	1,010
2,2	1,010
2,4	1,008
2,6	1,009

On voit que les variations de la conductibilité produites par la présence du sulfate de thorium sont sensiblement nulles, toujours inférieures à $\frac{1}{400}$, limite d'exactitude de la méthode employée. Ce fait montre qu'il y a eu combinaison entre le sulfate de potassium et le sulfate de thorium, ce qui est conforme aux résultats de l'analyse.

2° Cryoscopie

J'ai déterminé à 0°01 près environ les points de congélation de solutions contenant 1 gr. de sulfate de potassium dans 100 gr. d'eau et des quantités croissantes de sulfate de thorium. J'ai obtenu les résultats suivants :

K_2SO_4 dans 100 p. d'eau	$Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ dans 100 p. d'eau	Point de congélation
1 gr.	0,00	— 0°26
»	0,2	— 0°26
»	0,4	— 0°26
»	0,6	— 0°26
»	1,0	— 0°26
»	1,2	— 0°27
»	1,6	— 0°29
»	2,0	— 0°30
»	2,2	— 0°30
»	2,4	— 0°31

On voit par ces résultats qu'une variation relativement considérable dans la quantité de sulfate de thorium dissous n'amène qu'une variation extrêmement faible dans le point de congélation. Cette variation est notablement plus faible que celle que l'on obtiendrait en faisant la somme des abaissements que produirait chaque sel séparément. En effet d'après les déterminations faites sur le sulfate de thorium pur, pour 1 gr. de $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ dissous dans 100 gr. d'eau, l'abaissement est de 0°04. En présence de 1 gr. de sulfate de potassium l'abaissement total serait :

$$0^{\circ}26 + 0^{\circ}04 = 0^{\circ}36$$

On a trouvé 0°26 : la variation dans le point de congélation produite par la présence du sulfate de thorium a donc été inférieure à 0°01. Pour 2 gr. 4 de $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ dissous dans 100 gr. d'eau l'abaissement est de 0°10. En présence de 1 gr. de sulfate de potassium l'abaissement total serait :

$$0^{\circ}26 + 0^{\circ}10 = 0^{\circ}36$$

On a trouvé 0°31.

Nous sommes donc autorisés à conclure que la solution contient une combinaison de sulfate de potassium et de sulfate de thorium et que cette combinaison n'est pas dissociée par l'eau.

En résumé nous voyons que la mesure des conductibilités électriques et des points de congélation de solutions renfermant 1 pour 100 de sulfate de potassium conduisent à admettre l'existence d'un sel double stable en solution, et confirment ainsi les résultats de la détermination des solubilités. Le maximum curieux de solubilité présenté par le sulfate de thorium dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante est bien dû à la formation d'un sel double.

Il est à remarquer que nous n'avions pas encore rencontré dans l'étude des sels doubles formés par les sulfates peu solubles avec les sulfates de potassium et de sodium une augmentation de la solubilité du sulfate peu soluble lors de la formation du sel double.

B. — Sulfate de thorium. Sulfate de sodium.

On a mentionné l'existence de trois sulfates doubles de thorium et de sodium qui contiennent tous 1 molécule de $\text{Th}(\text{SO}^4)^2$ pour 1 molécule de Na^2SO^4 , mais qui diffèrent par l'eau de cristallisation.

Clève (1), le premier, a obtenu le sel $\text{Th}(\text{SO}^4)^2 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$; il indique en outre qu'il est soluble dans une solution saturée de sulfate de sodium : 100 cc. de la solution contiendraient environ 4 parties de sel double à la température ordinaire.

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 115, 1874.

Rosenheim, Samter et Davidsohn (1) n'ont pas retrouvé ce sulfate, mais ont obtenu les sels $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ils les préparaient en agitant pendant plusieurs heures à la température ordinaire une solution moyennement concentrée de sulfate de sodium avec un excès de sulfate de thorium, filtrant la solution et l'abandonnant sur l'acide sulfurique pendant quelques jours. Ces sels se présenteraient, comme celui de Clève, en fines aiguilles entrelacées.

J'ai étudié la solubilité du sulfate de thorium dans des solutions de sulfate de sodium de concentration croissante, à la température ordinaire (16°). J'ai ajouté du sulfate de thorium aux solutions de sulfate de sodium jusqu'à ce qu'il y ait une phase solide : sulfate de thorium ou sel double. Comme avec le sulfate de potassium, on constate d'abord que le sulfate de thorium se dissout assez abondamment, mais peu à peu il se forme un précipité, d'autant plus lentement que la solution est moins concentrée en sulfate de sodium.

J'ai obtenu pour la solubilité les chiffres suivants rapportés à 100 parties d'eau :

Na_2SO_4	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$
1,094	1,743
1,960	2,387
2,84	3,800
2,98	3,962
4,11	3,375
5,79	2,136
9,35	1,379
12,24	1,169
15,36	1,048

1. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXXV, p. 424 1903.

Ces résultats sont représentés par la courbe ci-dessous (fig. 22) obtenue en portant Na^2SO^4 en abscisse et

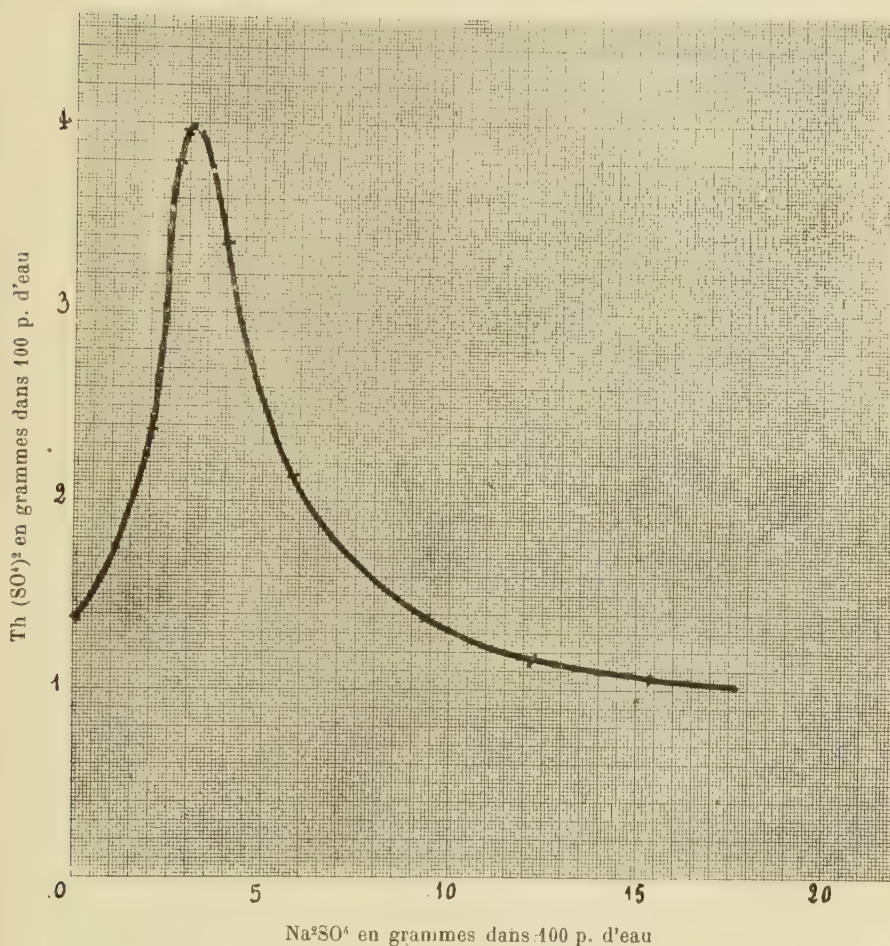


Fig. 22

$\text{Th}(\text{SO}^4)^2$ en ordonnée. Comme on le voit, la courbe présente un maximum très prononcé. La branche ascendante se rapporte au sulfate de thorium phase solide, la branche descendante au sel double phase solide. On n'arrive pas, comme avec le sulfate de potassium, à

l'insolubilité complète. La courbe ne présente aucun point anguleux dans la branche descendante, et n'indique par suite la présence que d'un seul sel double. Pour en être absolument certain, j'ai analysé les précipités qui avaient pris naissance aux différentes concentrations en sulfate de sodium. Les analyses ont donné toujours les mêmes résultats.

Le sel double qui se produit ainsi, formé de fines aiguilles entrelacées, débarrassé de l'eau mère par filtration d'abord, puis par compression à la presse entre des doubles de papier filtre, présente la composition suivante :

	Trouvé		Calculé pour Na^2SO^4 , $\text{Th}(\text{SO}^4)^3$, 6 H^2O
Perte à 300° (H^2O) 0/0	16,4	16,1	15,98
ThO^2 »	39,1	39,4	39,35
SO^3 »	35,2	35,3	35,5

C'est le sulfate double de Clève. A aucun moment je ne me suis trouvé en présence des hydrates à 12 et 4 H^2O de Rosenheim, Samter et Davidsohn.

C. — Sulfate de thorium. Sulfate d'ammonium.

Clève (1) mentionne le premier un sulfate double de thorium et d'ammonium de formule $\text{Th}(\text{SO}^4)^2 \cdot (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ en prismes denses, réunis en croûtes compactes, assez soluble dans l'eau et les solutions de sulfate d'ammonium. On ne semble pas avoir fait d'autres recherches sur ces sels jusqu'à Rosenheim, Samter et Davidsohn

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 115. 1874.

en 1903 (1). Ces auteurs, étudiant certaines combinaisons complexes formées par les sels de thorium, ont obtenu les sulfates doubles suivants :

1° $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, s'obtient en agitant une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque avec du sulfate de thorium, séparant le sulfate de thorium en excès par filtration et faisant cristalliser sur l'acide sulfurique.

2° $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtenu en ajoutant à une solution de sulfate de thorium un excès d'une solution de sulfate d'ammoniaque et faisant cristalliser sur l'acide sulfurique.

3° $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtenu une seule fois par ces auteurs, sans qu'ils aient réussi à établir les conditions expérimentales et qu'ils aient pu en répéter la préparation.

Comme précédemment, pour établir d'une façon certaine l'existence de ces sels doubles et pour fixer les conditions de leur préparation, j'ai étudié la solubilité du sulfate de thorium dans des solutions de sulfate d'ammonium de concentration croissante ; du sulfate de thorium était ajouté aux solutions de sulfate d'ammoniaque jusqu'à ce que l'on se trouve en présence d'une phase solide, sulfate de thorium ou sel double.

J'ai obtenu les résultats suivants à la température ordinaire (16°), pour 100 parties d'eau.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$
2,13	3,361
4,80	5,269
10,02	8,947

1. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXXV, p. 424, 1903

$(\text{NH}^4)_2\text{SO}^4$	$\text{Th}(\text{SO}^4)_2$
16,56	13,330
28,00	10,339
35,20	9,821
45,14	6,592
49,05	5,750
52,88	4,583
69,74	1,633

En portant en abscisse $(\text{NH}^4)_2\text{SO}^4$, et $\text{Th}(\text{SO}^4)_2$ en ordonnée, on obtient la courbe ci-contre (fig. 24) qui est remarquablement nette et qui montre l'existence de trois combinaisons différentes. L'analyse des précipités formés dans chaque cas a confirmé entièrement les résultats donnés par la courbe.

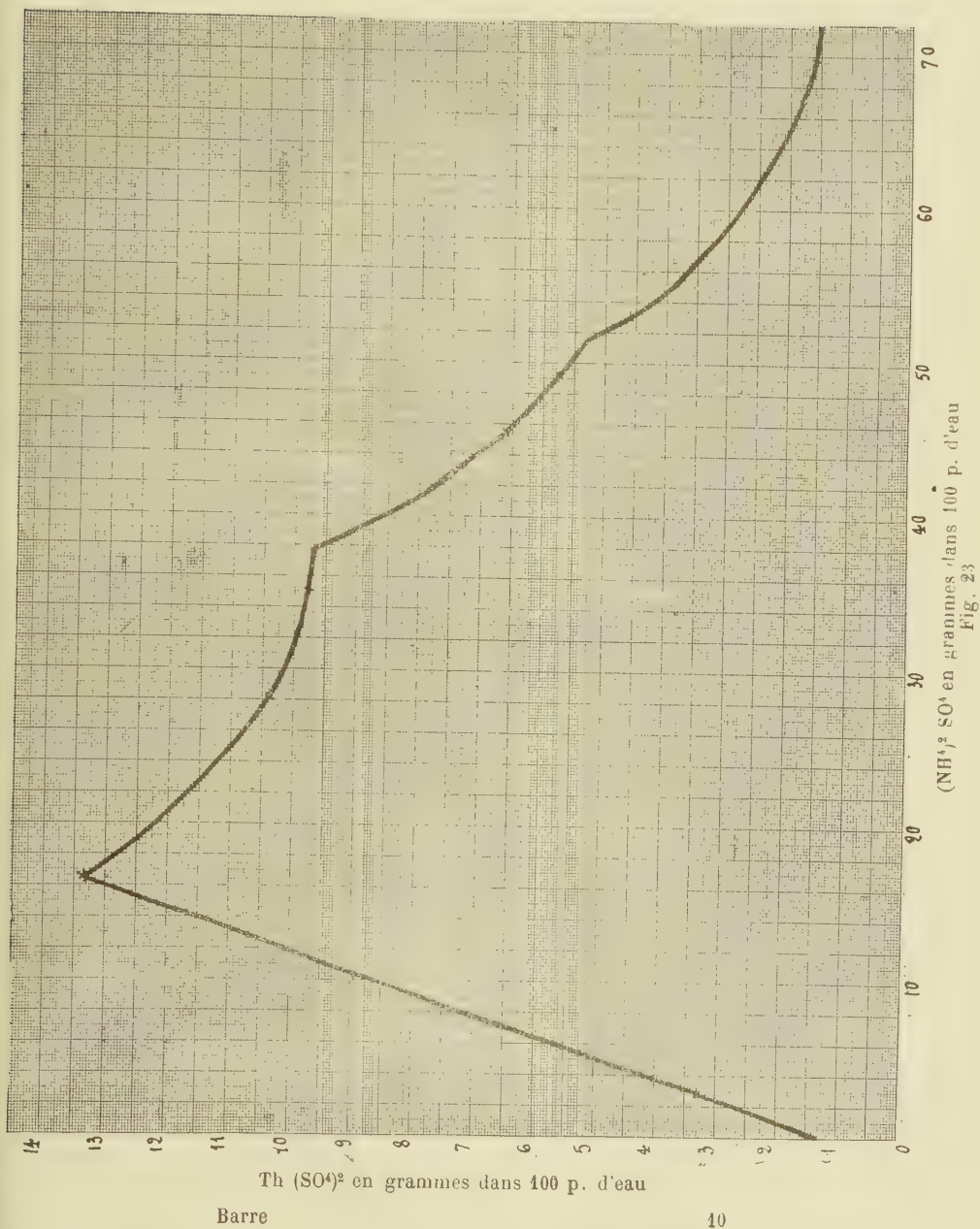
La première branche de courbe, très rapidement ascendante, correspond au sulfate de thorium comme phase solide, de 0 à 16,5 de sulfate d'ammonium pour 100 d'eau.

La seconde branche, de 16,5 à 35,2 pour 100 de sulfate d'ammonium correspond au sulfate double $\text{Th}(\text{SO}^4)_2 \cdot (\text{NH}^4)_2\text{SO}^4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. J'ai obtenu en effet à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
perte au rouge naissant $[(\text{NH}^4)_2\text{SO}^4 + x \text{H}_2\text{O}]$ 0/0	32,6	32,45
SO^3	38,1	38,18
ThO^2	42,0	42,08

A la troisième branche de courbe, de 35,2 à 51 pour 100 de sulfate d'ammonium, correspond le sulfate double $\text{Th}(\text{SO}^4)_2 \cdot 2(\text{NH}^4)_2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	Trouvé	Calculé
perte au rouge naissant $[(\text{NH}^4)_2\text{SO}^4 + x \text{H}_2\text{O}]$ 0/0	41,6	41,40
SO^3	44,3	44,16
ThO^2	36,4	36,50



Enfin à la dernière branche de courbe, correspond le sulfate double $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ce sel, qui n'avait pas encore été décrit, se présente sous la forme de gros prismes monocliniques parfaitement transparents. Il a donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé
Perte au rouge naissant $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + x \text{H}_2\text{O}]$ 0/0	51,34	51,45
SO_3	45,62	45,72
ThO_2	30,47	30,24

Je n'ai pas obtenu dans les conditions où j'ai opéré le sulfate $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ décrit par Rosenheim, Samter et Davidsohn.

Il est à remarquer l'accroissement énorme de solubilité du sulfate de thorium provoqué par la présence de sulfate d'ammoniaque. De 1,390 dans l'eau pure, la solubilité s'élève jusqu'à 13,33 pour 100.

Nous avons vu précédemment que le sulfate d'ammoniaque augmente toujours la solubilité des sulfates peu solubles, mais nous n'avions pas rencontré encore un tel accroissement.

SULFATE DE LANTHANE

A. — Sulfate de lanthane. Sulfate de potassium

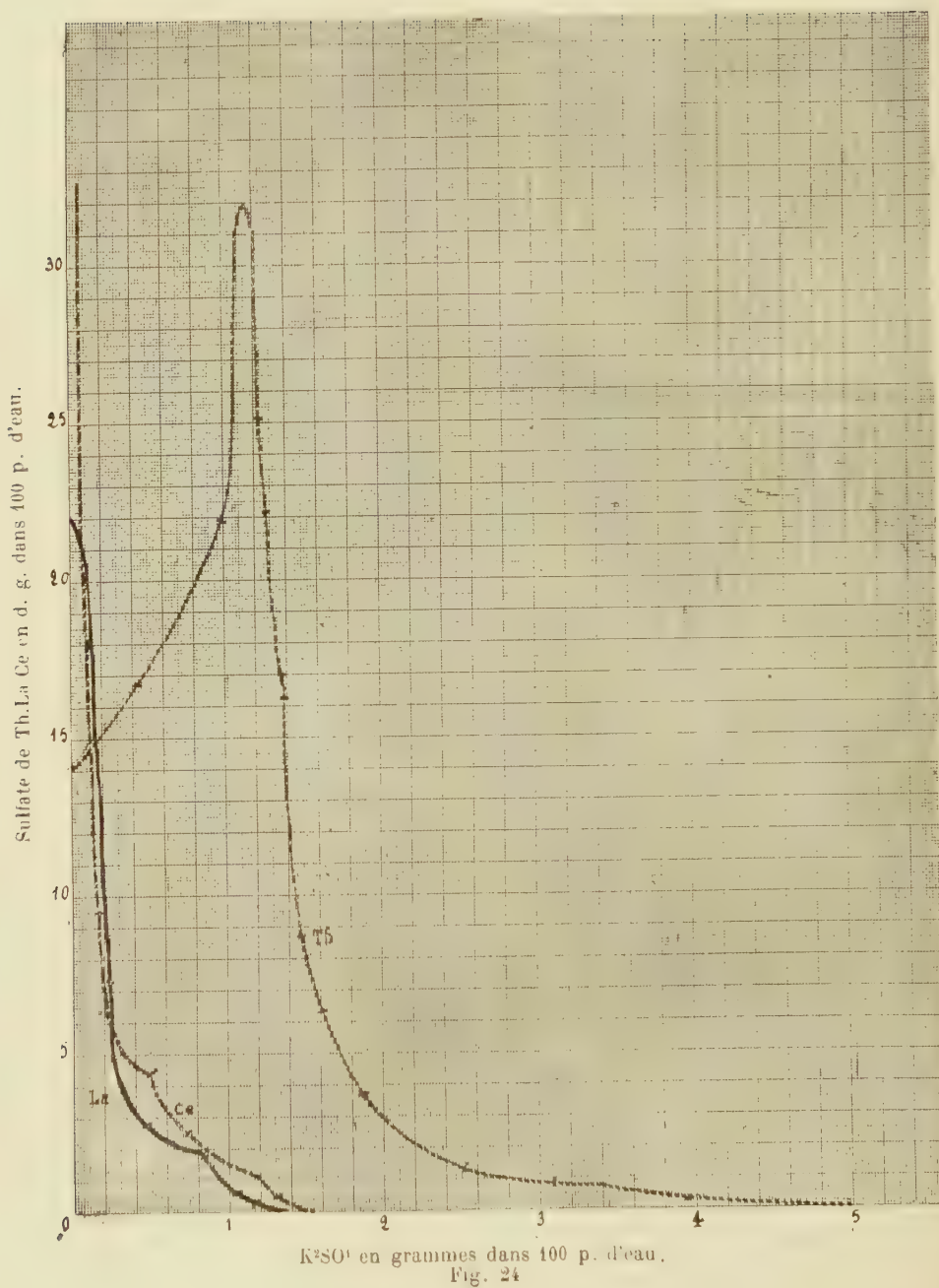
Clève (1) a signalé l'existence d'un sulfate double de lanthane et de potassium dont la composition « paraît être » $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 4\text{K}^2\text{SO}^4$, obtenu par le mélange des solutions des deux sulfates; ce composé serait d'après lui complètement insoluble dans une solution de sulfate potassique.

Baskerville et Moss (2) préparèrent par oxydation électrolytique un alun de lanthane potassium $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$.

J'ai étudié la solubilité du sulfate de lanthane dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante à la température ordinaire; on ajoutait à chaque solution une quantité suffisante de sulfate de lanthane pour avoir formation d'un précipité. Les solutions furent agitées pendant deux mois chaque jour une à deux fois, puis quinze jours mécaniquement. On dosait le lanthane par précipitation de la liqueur neutre par l'acide oxalique à froid; les oxalates de cérium et de lanthane sont en effet un peu solubles dans l'oxalate d'ammoniaque. On abandonnait pendant 12 à 15 heures. L'oxalate de lan-

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 496 1874.

2. *Journal of the american chemical Society*, t. XXVI, p. 67 1904.



thane ainsi obtenu était lavé à l'eau froide et calciné. On pesait donc l'oxyde La_2O_3 . La teneur en sulfate alcalin de la solution était obtenue par évaporation d'une quantité pesée de cette dernière et chauffage vers $250-300^\circ$ pour déshydrater les sels doubles. Du nombre trouvé on retranchait la quantité de sulfate de lanthane précédemment déterminée.

L'analyse de chaque solution était complétée par l'analyse du précipité. J'ai obtenu les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau, à la température de $16^\circ 5$.

K_2SO_4	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$
0,00	2,198
	2,206
0,247	0,727
0,496	0,269
0,846	0,185
1,029	0,054
1,156	0,022

Pour des concentrations supérieures à $2,5 \text{ K}_2\text{SO}_4$ 0/0 d'eau, l'acide oxalique ne produit plus de précipité.

Ces chiffres donnent la courbe fig. 24 (trait plein) en portant en abscisse K_2SO_4 et en ordonnée $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Deux branches de courbe sont nettement visibles; elles indiquent la formation de deux sels doubles; le point ayant pour coordonnées 0,846 K_2SO_4 et 0,185 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ a été donné par un mélange de ces deux sels.

Le premier sel double qui se forme, jusqu'à la concentration de 0,846 K_2SO_4 , répond à la formule $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'analyse m'a donné en effet :

	Trouvé		Calculé
Perte à 250°	4,83	4,49	4,64
La ² O ³	42,14	42,00	42,01
SO ³	41,0	41,3	41,23

Le deuxième sel double qui prend naissance à toutes les concentrations plus élevées a une composition répondant à la formule $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}^4$.

J'ai obtenu cependant presque toujours une quantité de La^2O^3 un peu supérieure à celle que veut la formule ci-dessus. Ceci provient de l'insolubilité complète de ce sel dans les solutions de sulfate de potassium. Il faut broyer à plusieurs reprises la partie solide pour que la presque totalité du sulfate de lanthane entre en combinaison. D'ailleurs à chacune des opérations on observe que la quantité d'eau contenue dans la partie solide se rapproche de zéro et le sel de la formule indiquée. Un composé obtenu après cinq broyages de la partie solide m'a donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{La}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}^4$
Perte à 250°	0,19	»
La ² O ³	23,1	22,70
SO ³	44,48	44,56

En ajoutant à 50 cc. de solutions contenant 4,8 et 12 gr. de sulfate de potassium p. 100 d'eau, 20 cc. d'une solution saturée de sulfate de lanthane, j'ai obtenu ce même composé, mais avec des quantités d'eau un peu supérieures et qui variaient de 0,5 à 1,6 0/0 suivant la concentration en sulfate de potassium de la solution initiale et la vitesse avec laquelle s'effectuait la précipitation.

B. — Sulfate de lanthane. Sulfate de sodium.

Comme avec le sulfate de potassium, j'ai étudié la solubilité du sulfate de lanthane dans des solutions de sulfate de sodium de concentration croissante, en analysant également chaque fois le précipité formé. J'ai obtenu pour la solubilité à 18° les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau :

Na_2SO_4	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$
0,00	2,130 (1)
0,395	0,997
0,689	0,353
0,774	0,299
1,136	0,129
2,480	0,044
3,802	0,019
5,548	0,016

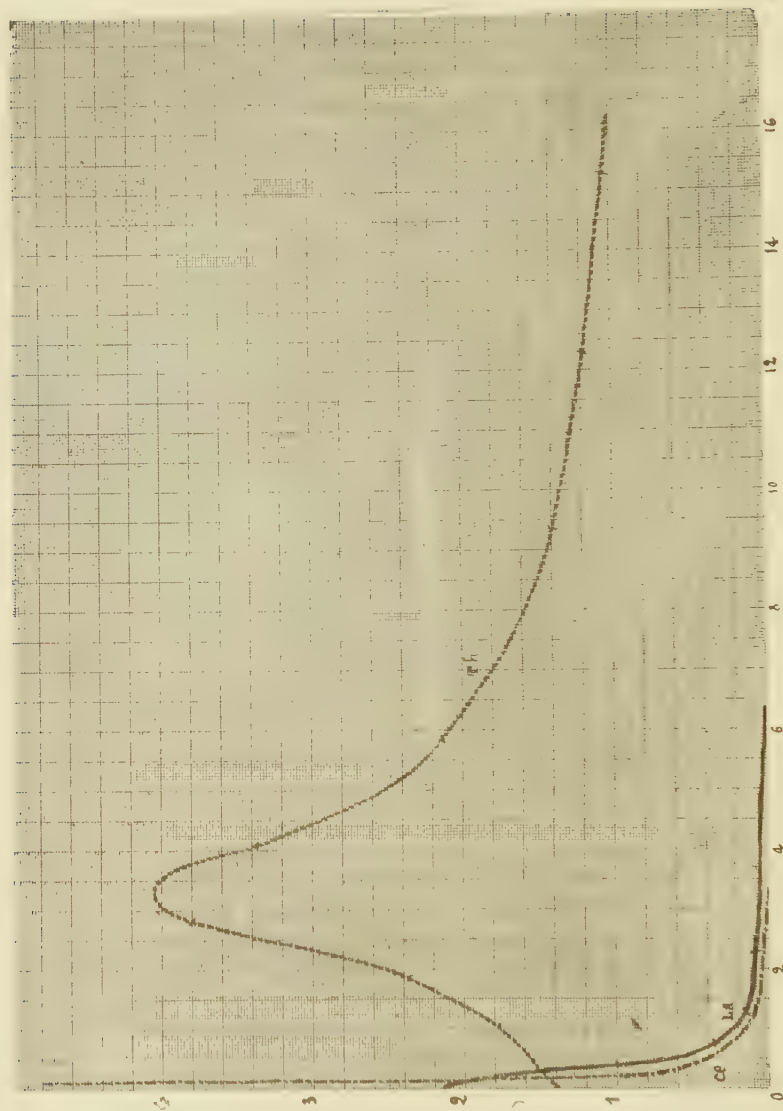
Comme on le voit, la solubilité du sulfate de lanthane est très faible dans des solutions concentrées de sulfate de sodium, mais elle n'est jamais nulle.

Ces résultats sont représentés par la courbe fig. 25 (trait plein), obtenue en portant Na_2SO_4 en abscisse et $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ en ordonnée.

Un seul sel double prend naissance, quelle que soit la concentration en sulfate de soude. C'est le sel $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui avait été signalé par Clève (2). J'ai trouvé en effet :

1. La solubilité du sulfate de lanthane diminue lorsque la température s'élève. A 34° j'ai trouvé 1,641 p. 100 d'eau.

2. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 196, 1874.



Na₂SO₄ en grammes dans 100 p. d'eau
Fig. 25

Sulfate de Th-La-Co en grammes dans 100 p. d'eau

Perte à 250°	4,89	5,02
La ² O ³	43,75	43,55
SO ³	43,08	43,1

alors que la formule indiquée exige :

H ² O.	4,84
La ² O ³	43,81
SO ³	43,01

C. — Sulfate de lanthane. Sulfate d'ammonium.

Clève (1) a signalé l'existence d'un sulfate double de lanthane et d'ammonium de formule



en prismes aplatis, très soluble. C'est tout ce que la bibliographie m'a fourni.

Comme avec les autres sulfates alcalins, j'ai étudié la solubilité du sulfate de lanthane dans des solutions de sulfate d'ammonium de concentration croissante à la température ordinaire. Egalement, l'analyse de chaque solution a été complétée par l'analyse de chaque précipité. J'ai obtenu pour la solubilité à 18° les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau :

(NH ⁴) ² SO ⁴	La ² (SO ⁴) ³
0,00	2,130
4,011	0,393
8,727	0,279
18,241	0,253
27,887	0,476
36,112	0,277

$(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$	$\text{La}^2(\text{SO}^4)_3$
47,486	0,137
53,823	0,067
65,286	0,0117
73,782	0,0033

Ces résultats fournissent la courbe fig. 26 (trait plein) en portant $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ en abscisse et $\text{La}^2(\text{SO}^4)_3$ en ordonnée. Cette courbe présente trois branches distinctes :

1° La première branche de 0 à 38 $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ pour 100 d'eau correspond au sel double. $\text{La}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot (\text{NH}^+)_2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui se présente en fines aiguilles qui ont donné à l'analyse :

	trouvé	Calculé
Perte à 300° $[(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4 + x \text{H}_2\text{O}]$	22,68	22,72
La^2O^3	44,51	44,45
SO^3	43,45	43,52

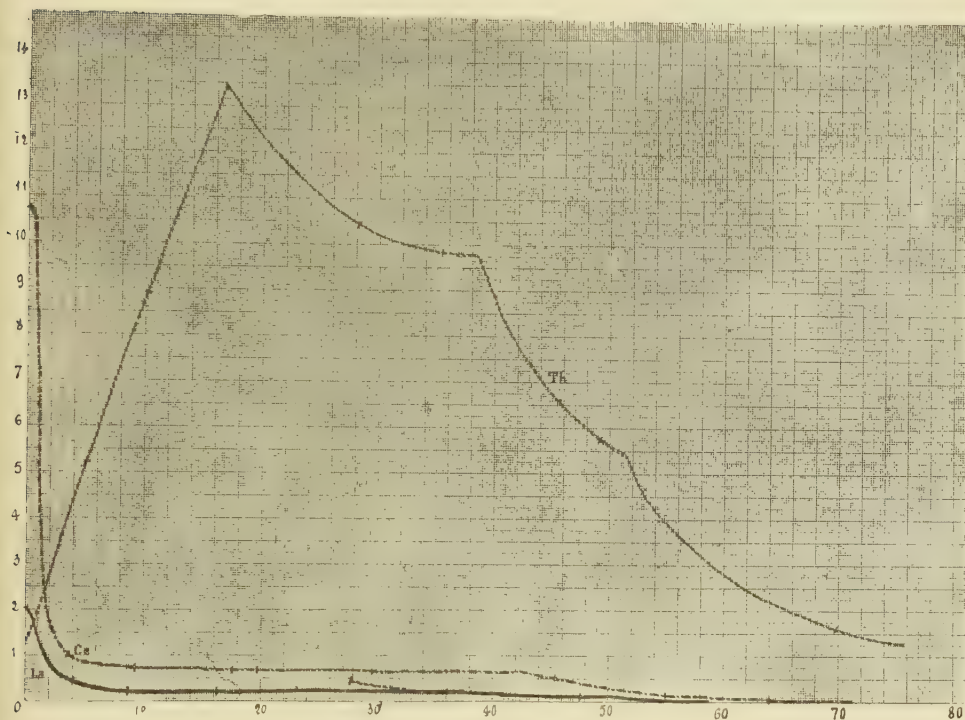
2° La deuxième branche de courbe, jusque vers 49 $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ pour 100 d'eau correspond à un deuxième sel double de formule $2\text{La}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot 5(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ qui forme de beaux prismes et a donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé
Perte à 300° $[(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4 + x \text{H}_2\text{O}]$	36,76	36,83
La^2O^3	32,7	32,56
SO^3	49,2	49,10

Les deux points de coordonnées 27,887 $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ 0,476 $\text{La}^2(\text{SO}^4)_3$
et 36,112 — 0,277 —

sont en équilibre instable ; la lenteur avec laquelle j'ai laissé les sels se former explique comment ce sel qui a

pris naissance tout d'abord dans des solutions de concentration supérieure à 38 $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^-$ p. 190 d'eau, a pu



$(\text{NH}^+)_2\text{SO}^-$ en grammes dans 100 p. d'eau

Fig. 26

continuer à se former à l'exclusion à peu près complète du sulfate double $\text{La}^2(\text{SO}^+)^3 \cdot (\text{NH}^+)_2\text{SO}^- \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

3° Enfin la troisième branche de courbe correspond à un autre sulfate double de formule $\text{La}^2(\text{SO}^+)^3 \cdot 5(\text{NH}^+)_2\text{SO}^-$.

	Trouvé	Calculé
Perte à 300° $[(\text{NH}^+)_2\text{SO}^- + x \text{H}^2\text{O}]$	53,74	53,83
La^2O^3	26,70	26,59
SO^3	52,08	52,20

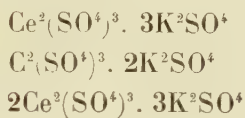
C'est ce sel qui prend naissance pour toutes les concentrations en sulfate d'ammonium depuis 50 0/0 jusqu'à saturation. La solubilité de ce sel dans des solutions de sulfate d'ammoniaque de concentration supérieure à 60 0/0 est très faible, mais n'est jamais nulle.

SULFATE DE CERIUM

A. — Sulfate de cérium. Sulfate de potassium.

On a signalé plusieurs sulfates doubles de cérium et de potassium.

Beringer (1) le premier indique l'existence d'un sulfate double cérosopotassique, mais il ne put l'obtenir à l'état de pureté et n'en donne pas la composition, « l'analyse ne lui ayant pas fourni des résultats satisfaisants ». Hermann (2) mentionne trois sulfates doubles cérosopotassiques auxquels il attribue les formules



Il est à remarquer que cet auteur néglige totalement l'eau de cristallisation possible de ces sels. Il obtenait le premier en mettant une solution de sulfate céreux en contact avec des cristaux de sulfate de potassium, de manière que ce dernier soit toujours en grand excès. Le deuxième se formait par le mélange d'une solution concentrée de 1 partie de sulfate céreux et 2 parties de sulfate de potassium. Enfin le troisième prenait naissance par le mélange en parties égales d'une solution étendue

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 134, 1842.
2. *Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 184, 1843.

de sulfate de potassium et d'une solution concentrée de sulfate céreux. Czudnowicz (1) reprenant les travaux d'Hermann n'a obtenu en mélangeant les solutions des deux sulfates que les sels $\text{Ce}^3(\text{SO}^4)_2 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}^4$ et $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, quelles que soient les proportions et les concentrations des solutions.

Enfin Jolin (2) obtient le sel $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot 2\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ en abandonnant à l'évaporation spontanée à la température ordinaire des solutions très étendues des sels simples.

J'ajouterai en outre que dans ces recherches le cérium était considéré comme bivalent, le poids atomique employé variait de plusieurs unités, et qu'enfin on peut se demander si le sulfate céreux utilisé était bien pur, certains auteurs obtenant des sels doubles colorés.

Comme pour le sulfate de lanthane, j'ai étudié la solubilité du sulfate céreux dans des solutions de sulfate de potassium de concentration croissante, à la température ordinaire. Aux solutions de sulfate alcalin on ajoutait du sulfate céreux bien pulvérisé en quantité suffisante pour qu'un précipité se forme. Les solutions furent agitées une à deux fois par jour pendant deux mois, puis furent soumises à l'agitation mécanique pendant quinze jours. L'analyse de chaque solution fut complétée par l'analyse du précipité qui s'était formé.

On dosa le cérium comme on l'avait fait pour le lanthane, en ajoutant à la solution neutre et froide une solution saturée d'acide oxalique et abandonnant 12 à 15 heures. Au bout de ce temps l'oxalate de cérium était

1. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXX, p. 46, 1860.

2. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 533, 1874.

recueilli sur un filtre, bien lavé à l'eau froide, puis calciné. On pesait donc CeO_2 .

L'analyse des solutions m'a donné les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau, à la température de 16° .

K^2SO^4	$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$
—	—
0,00	10,747
0,178	0,956
0,510	0,432
0,726	0,250
1,290	0,0419

Les solutions contenant $2,5 \text{ K}^2\text{SO}^4$ pour 100 d'eau ne donnent aucun précipité par l'acide oxalique.

Ces chiffres sont représentés par la courbe figure 24 (pointillé mixte), obtenue en portant en abscisse K^2SO^4 et en ordonnée $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$. Elle présente trois branches distinctes qui ont été confirmées par l'analyse des précipités.

1° La première branche de 0 à $0,5 \text{ K}^2\text{SO}^4$ correspond au sulfate double $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. C'est le sulfate de Czudnowicz. L'analyse a en effet donné :

	Trouvé		Calculé
	—	—	—
Perte à 250°	4,46	4,70	4,62
CeO^2	44,48	44,35	44,25
SO^3	40,90	41,04	41,10

2° La deuxième branche de courbe de $0,5$ à $1,2$ environ K^2SO^4 correspond à un sulfate double de composition $2\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 3\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Le point de coordonnées $0,510 \text{ K}^2\text{SO}^4$ et $0,431 \text{ Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ correspond à un mélange des deux sulfates doubles. L'analyse m'a donné :

	Trouvé	Calculé
Perte à 250°	7,8	7,98
CeO ²	38,3	38,21
SO ³	39,8	39,93

3° Enfin la troisième branche de courbe, peu étendue, correspond au sulfate double $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 5\text{K}^2\text{SO}^4$, qui se forme pour les concentrations en sulfate de potassium supérieures à 1,2 pour 100 environ. Ce sel arrive rapidement à être insoluble dans les solutions de sulfate de potassium. Pour cette raison il est difficile à obtenir bien pur. J'ai pulvérisé à plusieurs reprises le précipité, et chaque fois je constatais que la teneur en eau de ce dernier se rapprochait de zéro et CeO^2 de la valeur voulue par la formule indiquée ci-dessus. Néanmoins j'ai toujours obtenu, avec une très faible proportion d'eau de cristallisation (0,29 0/0) une quantité de CeO^2 comprise entre les formules $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 5\text{K}^2\text{SO}^4$ et $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 4,5\text{K}^2\text{SO}^4$. Voici d'ailleurs les résultats de plusieurs analyses :

	Trouvé				Calculé pour $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 5\text{K}^2\text{SO}^4$
Perte à 250°	0,83	0,50	0,67	0,29	0,00
CeO ²	24,7	24,5	24,7	24,4	23,94
SO ³	44,36			44,42	44,49

En ajoutant à 50 cc. de solutions de sulfate de potassium à 4,8 et 12 pour 100, 10 cc. d'une solution contenant 5 $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ pour 100 d'eau, j'ai obtenu les mêmes résultats, mais avec des quantités d'eau un peu plus élevées (de 1,06 à 2,5) et variables avec la concentration de la solution et la vitesse avec laquelle s'effectuait la précipitation.

B. — Sulfate de cérium. Sulfate de sodium.

La première mention d'un sulfate double de cérium et de sodium a été faite par Beringer (1). Cet auteur attribue au composé obtenu la formule $2\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 3\text{Na}^2\text{SO}^4$. Ce sel ne put être reproduit par Czudnowicz (2), qui, dans ce but, mélangeait des solutions des sels simples de concentration variable en diverses proportions. Il ne trouva toujours que le sel $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. C'est ce même sel qui est décrit par Jolin (3).

Opérant avec le sulfate de soude comme je l'avais fait avec le sulfate de potasse, j'ai obtenu les résultats suivants, rapportés à 100 parties d'eau, pour la solubilité du sulfate de cérium dans des solutions de sulfate de sodium de concentration croissante à la température de 19-20°.

Na^2SO^4	$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$
0,00	9,648 (4)
0,328	0,637
0,684	0,259
1,091	0,0937
1,392	0,057
1,699	0,0303
2,640	0,012
3,589	0,0065
5,660	0,0046
7,710	0,0037

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 134, 1842

2. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXX, p. 46, 1860.

3. *Bulletin de la société chimique de Paris*, t. XXI, p. 533, 1874.

4. La solubilité du sulfate cérique diminue lorsque la température s'élève ; j'ai obtenu à 33° 6,949 p. 100 d'eau.

Ces chiffres sont représentés par la courbe fig. 23 (pointillé mixte), obtenue en portant Na^2SO^4 en abscisse et $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$ en ordonnée. Cette courbe ne présente aucun point anguleux ; la solubilité de sulfate de cérium diminue très rapidement en présence de sulfate de soude ; mais elle n'est jamais nulle, quelle que soit la concentration de ce dernier sel : l'acide oxalique donne toujours un précipité.

Un seul sulfate double de cérium et de sodium n'est indiqué tant par la courbe de solubilité que par l'analyse des précipités qui se sont formés, aussi bien pour les faibles concentrations en sulfate de sodium, que pour les concentrations voisines de la saturation. C'est le sel décrit par Czudnowicz et par Jolin, de formule $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. J'ai en effet obtenu :

	Trouvé	Calculé
Perte à 250°	3,00	4,82
CeO^2	46,20	46,14
SO^3	42,73	42,86

C. — Sulfate de cérium. Sulfate d'ammonium.

On n'a décrit qu'un seul sulfate double de cérium et d'ammonium de formule $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$. Béringer (1) le mentionne le premier sans en indiquer la composition et lui attribue la coloration rose rouge. Après lui, Czudnowicz (2), puis Jolin (3) le décrivent et

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 134, 1843.

2. *Journal für praktische Chemie*, t. LXXX, p. 16, 1860. Czudnowicz ne lui attribue que $7\text{H}^2\text{O}$.

3. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 533, 1874.

en établissent la composition. Enfin Wyruboff (1) en fait l'étude cristallographique. Opérant comme précédemment, j'ai déterminé la solubilité du sulfate de cérium dans des solutions de sulfate d'ammonium de concentration croissante, à la température de 16°. J'ai obtenu les résultats suivants rapportés à 100 parties d'eau :

$(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$	$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)_3$
0,00	10,747
3,464	1,026
9,323	0,782
19,240	0,748
29,552	0,701
45,616	0,497
55,083	0,194
63,920	0,090
72,838	0,035

Ces chiffres sont représentés par la courbe (fig. 26) (pointillé mixte), obtenue en portant $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$ en abscisse et $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)_3$ en ordonnée. Cette courbe indique l'existence de deux sulfates doubles, ce qui a d'ailleurs été confirmé par l'analyse des différents précipités qui s'étaient formés.

Jusqu'à la concentration de 42 0/0 environ $(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4$, c'est le sulfate $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)_3 \cdot (\text{NH}^+)_2\text{SO}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ qui prend naissance. L'analyse des différents précipités m'a donné en effet dans ces limites de concentration :

	Trouvé	Calculé
Perte à 300° [$(\text{NH}^+)_2\text{SO}^4 + x \text{H}^2\text{O}$]	32,36	32,55
CeO^2	41,15	41,00
SO^3	37,72	37,90

1. *Bulletin de la Société française de minéralogie*, t. XIV, p. 83, 1891.

Au delà de 42 environ $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$ pour 100 d'eau et jusqu'à la saturation en sulfate d'ammonium, un autre sel double prend naissance. Il a la composition indiquée par la formule $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 5(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$. Il m'a donné en effet à l'analyse :

	Trouvé		Calculé
Perte à 300° $[(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4 + x \text{H}^2\text{O}]$	53,60	53,71	53,72
CeO ²	28,34	28,24	28,04
SO ³	51,86	51,97	52,09

Il est à remarquer que pour les sulfates de cérium et de lanthane le sulfate d'ammonium diminue, comme le font les sulfates de potassium et de sodium, la solubilité au lieu de l'augmenter, ainsi que nous l'avons vu pour les sulfates peu solubles précédemment étudiés. La solubilité dans des solutions de sulfate d'ammonium est supérieure à la solubilité dans des solutions de sulfate de potassium ou de sodium, mais elle est de beaucoup inférieure à la solubilité dans l'eau pure.

On voit l'analogie très grande, tant au point de vue de la composition que de la solubilité et des conditions de formation, des sulfates doubles formés par les sulfates de lanthane et de cérium avec les sulfates alcalins. C'est une analogie que l'on retrouve dans la plupart des combinaisons du lanthane et du cérium cériques.

L'étude de la solubilité des sulfates de cérium et de lanthane dans des solutions de sulfates alcalins de diverses concentrations avait été faite particulièrement dans le but de la comparer à la solubilité du sulfate de thorium dans les mêmes conditions. Le thorium, qui accompagne toujours les terres cériques dans le fractionnement

des terres rares, n'en est séparé qu'avec de grandes difficultés. En particulier, Czudnowicz a proposé de séparer le thorium des terres cériques en le faisant dissoudre dans une solution saturée de sulfate de sodium où le cérium et le lanthane sont presque insolubles. D'autre part, on sait qu'une méthode assez fréquemment employée pour le fractionnement des terres rares consiste à séparer le thorium et les terres cériques du groupe des autres terres par le sulfate de potasse en excès, les terbines donnant des sulfates doubles un peu solubles, et les erbines et l'yttrium des sulfates doubles solubles.

J'ai réuni dans les figures 24, 25 et 26 les courbes relatives à la solubilité des sulfates de thorium, de lanthane et de cérium dans les sulfates alcalins. L'examen de ces courbes montre :

1° Que par le sulfate de potassium, on ne peut effectuer qu'une séparation incomplète du cérium et du thorium, séparation rendue assez délicate par les limites de concentration en sulfate de potassium, une teneur trop élevée en ce sel précipiterait en effet entièrement à la fois le thorium et le cérium ;

2° Que par le sulfate de sodium, on obtiendrait de meilleurs résultats, mais la séparation, comme on l'a déjà constaté expérimentalement, sera toujours incomplète, car les sulfates de cérium et de lanthane sont toujours solubles, très peu en vérité, dans les solutions de sulfate de sodium, quelle qu'en soit la concentration. Au lieu d'opérer avec une solution saturée de sulfate de sodium, comme l'indiquait Czudnowicz, solution qui ne prend que 1 gr. environ de $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ p. 100 d'eau, on aurait avantage à utiliser des solutions contenant 4 gr. environ de sulfate de sodium p. 100 d'eau. Dans ces condi-

tions on pourrait dissoudre 3 à 4 gr. de sulfate de thorium et seulement 0 gr. 02 environ de sulfate de lanthane et 0 gr. 007 environ de sulfate de cérium. Un phénomène d'entraînement se produit en outre lorsqu'on traite un mélange de ces deux sels par Na_2SO_4 , ainsi que me l'ont montré quelques essais. On trouve en solution plus de sulfate de cérium qu'il ne devrait y en avoir, et, dans le précipité, jusqu'à 5 0/0 de sulfate de thorium qui aurait dû être entièrement dissous.

3° Qu'en ce qui concerne le sulfate d'ammonium, malgré l'accroissement considérable de solubilité du sulfate de thorium, il ne se prête pas à une séparation de ce sulfate d'avec les terres cériques, ces dernières donnant des sulfates doubles toujours un peu solubles.

En résumé, dans la première partie du travail que je présente, j'ai établi les limites des champs d'existence des différents sels doubles formés par les sulfates de calcium, de strontium et de plomb avec les sulfates de potassium, sodium et ammonium ; j'ai déterminé pour chacun de ces composés non seulement la quantité de sulfate soluble nécessaire à leur formation aux différentes températures, mais encore j'ai, lorsque cela m'a été possible, dosé dans les solutions en équilibre avec les sels doubles et un excès d'un des deux sels simples le sulfate peu soluble restant dissous.

Dans la deuxième partie de ce travail, j'ai établi notamment la formation de cristaux mixtes entre le sulfate d'argent et le sulfate de soude anhydre, et l'existence d'une concentration en sulfate de soude de la solution, pour laquelle la solubilité de ces cristaux ne varie pas avec la température.

En ce qui concerne le sulfate de thorium, j'ai obtenu un fait assez curieux d'accroissement de solubilité de ce sel et j'ai montré, tant par l'analyse directe que des déterminations cryoscopiques et des mesures de conductibilité électrique, que cet accroissement était dû à la formation de sels doubles.

Enfin pour le sulfate de thorium et pour les sulfates de lanthane et de cérium, j'ai établi l'existence d'un certain nombre de sulfates doubles qui n'avaient pas été obtenus jusqu'à maintenant.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude de la conductibilité électrique des sels de
Thorium.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 avril 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

